Monographien

über

chemisch-technische Fabrikationsmethoden

unter Mitwirkung von

Dr. Altpeter, Berlin; Studienrat Dr. Berge, Bunzlau i. Schl.; Dr. H. Bertsch, Chemnitz; L. Bock †; Dr. C. Richard Böhm, Berlin; Professor M. Bottler †; Dr. R. Dietz, Professor an der Technischen Hochschule, Dresden; Dr. O. Dittmer, Bochum; Regierungsrat Dr. Kurt Drews, Berlin-Dahlem; Dr. C. Ebel, Leningrad; Professor Dr. F. Erban †; Professor Dipl.-Ing. Dr. E. Graefe, Dresden; Dr. Große-Bohle †; Dr. H. Grossmann, Professor an der Universität Berlin; Dr. J. Grossmann †; Dr. Ritter von Grueber †; Dr.-Ing. Jos. Gwosdz, Charlottenburg; Oberbergrat Dr. Heintze, Meißen; Dr. P. Herrmann, Halle a. d. S.; Dr. A. Hoffmann †; Dr. W. Hoffmann, Berlin-Friedenau; Fabrikdirektor W. Hüttner †; Regierungsrat A. von Jhering, Berlin; Oberregierungsrat Dr. O. Kausch, Berlin-Grunewald; Dr.-Ing. H. Kellermann, Berlin; Dr. Richard Kißling, Bremen; Dr. R. Knoll, Wien; Dr.-Ing. F. Kranz, Hannover; Prof. Dr. R. Kremann, Graz; Dr. Kubierschky, Froschgrün (Bayern); Dr. Béla Lach, Wien; Professor Dr. Leimbach †; Dr. Malchow, Staßfurt; Professor Dr. H. Mallison, Berlin-Steglitz; Dr. Theodor Meyer †; Dr. M. Mitreiter, Celle; Geh. Regierungsrat Momber, Berlin; Dr. Fr. Muhlert, Göttingen; Dr. B. Mulert, Berlin-Wilmersdorf; Ing.-Chem. Paul Neumann, Breslau; Dr. O. Nouvel, Berlin; Dr. C. Piest †; Dr.-Ing. Ernst Pokorny, Halle a. d. S.; Dr. Prätorius, Duisburg; Dr. Karl Riemann, Dezernent im Kalisyndikat, G. m. b. H., Leopoldshall-Staßfurt; Dr.-Ing. Schütz †; Dozent Dr. Rich. Schwarz †; Dr. A. Spilker, Generaldirektor der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich; Dr.-Ing. L. Springer, Zwiesel i. Bayer. Wald; Oberingenieur E. Stich, Fredersdorf bei Berlin; Dr. H. Teichmann †; Professor Dr. J. Tillmans, Vorsteher der chem. Abteil. des Städt. Hygien. Instituts, Frankfurt a. M.; Dr. W. Vieweg, Frankfurt a. M.; A. Voigt, Dessau; Dr. R. Weißgerber, Duisburg; Ludwig Wickop, Berlin; Direktor A. Wocke, Nienburg a. d. Weser,

und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Patentanwalt **L. Max Wohlgemuth.**

Band XLIX.

Halle (Saale).

Verlag von Wilhelm Knapp.

1931.

Die Kontaktstoffe der katalytischen Herstellung von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure

Von

Dr. Oskar Kausch

Oberregierungsrat und Mitglied des Reichspatentamts

it 34 Abbildungen im Text

Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale)

1931

Copyright by Wilhelm Knapp, Halle (Saale)

Vorwort.

Welche Wichtigkeit die sog. Kontaktstoffe (Katalysatoren) in der chemischen Industrie erlangt haben, zeigen die drei in größtem Maßstabe heutzutage durchgeführten katalytischen Verfahren der Herstellung der Schwefelsäure, des Ammoniaks und der Salpetersäure.

Von der vor über 100 Jahren gemachten Erkenntnis der Förderung chemischer Prozesse durch die Gegenwart gewisser Metalle und Metallverbindungen bis zu der vorbildlichen Benutzung dieser Erkenntnis auf den genannten und noch einigen anderen Gebieten der chemischen Technik war ein schwierig zurückzulegender Weg.

Nur der vereinten, tief schürfenden und nicht erlahmenden Arbeit von Forschern und Technikern gelang es, aller sich dem großen Ziele der Einführung der im Laboratorium gemachten Entdeckungen in die Großtechnik entgegenstellenden Schwierigkeiten Herr zu werden.

Mit berechtigtem Stolze erfüllt uns die Tatsache, daß es deutsche Forscher und Techniker waren, die auf den beregten Gebieten das Ziel erreichten und damit ihrem Vaterlande einen Vorsprung in der chemischen Industrie der Welt sicherten.

Daß dieses Ziel in so vollendeter Weise erreicht werden konnte, ist weiterhin das Verdienst der Firma, die bereits vor Inangriffnahme dieser Arbeiten einen Weltruf in der chemischen Industrie unseres Planeten genoß: Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., die heute der I. G. Farbenindustrie A.-G., Hauptsitz in Frankfurt a. M., angehört.

Dieses Werk, dessen organische Produkte bereits vor mehr als 30 Jahren den Ruf der deutschen Chemie in allen Gegenden der Kulturländer der Erde verbreitet haben, stellte sich die Aufgabe, die für viele chemische Prozesse, erforderlichen Rohstoffe „Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure“ nach Verfahren im großen herzustellen, die in verhältnismäßig einfacher, leicht regelbarer und daher auch wirtschaftlicher Weise die Produktion dieser wichtigen Stoffe fördern sollten.

Zur Ausarbeitung dieser Probleme verfügte sie über Chemiker, deren Fähigkeiten und Schulung im Anfassen und Bewältigen großer Aufgaben, den Erfolg verbürgten. Auch gelang es ihr, in Forschern wie Fritz Haber hervorragende Förderer ihrer Pläne zu gewinnen.

Hinzu kam, daß sie auch über die großen finanziellen Mittel verfügen konnte, die die langwierigen und kostspieligen Vorarbeiten für die Lösung der gestellten Aufgaben erforderten.

Verfasser hielt es im Interesse aller zweifellos noch kommenden Aufgaben auf den Gebieten der synthetischen, insbesondere der mit Gasen durchzuführenden Herstellung von chemischen Stoffen für geboten, die Literatur, soweit sie sich auf die verschiedenen, bei den drei in Frage stehenden Verfahren angewendeten Katalysatoren bezieht, gesammelt den Fachgenossen darzubieten, gleichsam also eine Quellensammlung zu schaffen.

Wenn diese Zusammenstellung naturgemäß noch Lücken aufweist, so wäre es zu begrüßen, wenn dem Verfasser durch Mitteilung weiterer Literaturstellen die Möglichkeit geboten würde, diese Lücken in einer späteren Auflage des Buches zu schließen.

Berlin-Grunewald, 1930.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Druckfehlerverzeichnis

Seite 36, Zeile 20 ist an Stelle von „Aluminium" „Alundum" zu lesen.

Seite 48, Zeile 3 ist zu lesen „Berneck" an Stelle von „Borneck".

Seite 59, Zeile 2 ist vor „daß" einzuschalten „dadurch".

Seite 84, Zeile 5 ist an Stelle von „gaben" zu lesen „gab".

Seite 90, Zeile 14 ist an Stelle von „Platinplug" zu lesen „Platinpfropfen".

Seite 108, Zeile 2 ist vor „mit" einzuschalten „Stickstoff und Wasserstoff".

Seite 117, Zeile 9 ist am Schluß des Satzes anzufügen „lassen".

Seite 127, Zeile 23 ist zu lesen an Stelle von „Wärmeaufführung" „Wärmezuführung".

Seite 147, Zeile 9 ist das eine Wort „Sauerstoff" durch das Wort „Ammoniak" zu ersetzen.

Seite 149, letzte Zeile von unten ist zu lesen statt „HH_2O" „H_2O".

1. Einleitung.

Von jeher hat jeder rationell arbeitende Chemiker das Bestreben, die chemischen Reaktionen, die zu dem Zwecke durchgeführt werden, um bestimmte Produkte zu schaffen, möglichst so zur Ausführung zu bringen, daß sie bei Anwendung möglichst nur der zu ihrem Verlauf erforderlichen Mengen an Ausgangsstoffen unter möglichster Ersparnis an Wärme usw. der theoretischen möglichst nahekommende Ausbeuten ergeben.

Hierbei ist es unumgänglich nötig, die Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter denen das angestrebte Ziel in wirtschaftlicher Weise zu erreichen ist. Unter den ihm zur Verfügung stehenden Förderern der einzuleitenden Vorgänge muß er an der Hand von Versuchen die für den Sonderfall geeignetsten wählen, um so den einzuschlagenden Weg festzulegen.

Wie aus dem in den folgenden Kapiteln angezogenen Literaturstellen hervorgeht, ist die Erkenntnis, daß gewisse Metalle oder Metallverbindungen chemische Vorgänge zu beeinflussen vermögen, bereits sehr alt. Und zwar ist das bezüglich aller der drei hier in Betracht kommenden Prozesse der Fall.

Diese Katalysatoren fördern nicht nur an sich auch ohne ihre Gegenwart durchführbare Reaktionen, sondern bewirken sogar den Eintritt von Reaktionen, die ohne ihre Anwesenheit nicht eintreten.

Autokatalyse tritt ein, wenn die Produkte von Reaktionen selbst katalytisch wirken, oder ein negativer Katalysator zum Verschwinden gebracht wird.

2. Die Wirkungen der Katalysatoren.

Über das Wesen der Katalyse, mithin der Wirkung der Katalysatoren, sind verschiedene Theorien aufgestellt worden.

1834 hat Mitscherlich die Beobachtung gemacht, daß Zersetzungen und Verbindungen durch Kontakt hervorgebracht werden können. Darauf fußend prägte Berzelius[1]) den Begriff der Katalyse, die er folgendermaßen definierte:

„Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so daß zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine größere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird."

Liebig stellte für die katalytischen Vorgänge die Hypothese molekularer Schwingungen auf, welche Erklärung aber nicht weiter verfolgt wurde.

Dagegen fand die Lehre der Bildung von Zwischenreaktionen, die 1806 von Clément und Désormes gefunden wurde, größere Beachtung. In neuerer Zeit hat Euler die Theorie aufgestellt, daß alle chemischen Reaktionen Ionenreaktionen sind und ihre Geschwindigkeit von der Konzentration der wirklichen Ionen abhängen, deren Änderung unter der Einwirkung von Katalysatoren stattfindet.

Die Beschleunigung einer Reaktion durch Katalysatoren erfolgt also nach einer Ansicht auf Grund der Adsorption, d. h. Verdichtung der Reaktionsstoffe an der Oberfläche des Katalysators, nach einer anderen infolge des Auftretens und des Zerfalls schnell reagierender Zwischenverbindungen.

1835 besprach Berzelius die damals bekannten Kontaktreaktionen nach H. Davy [1817 und 1820], Döbereiner [1822] und Mitscherlich, von dem übrigens die Bezeichnungen „Kontaktsubstanz" und „Kontaktreaktion" herrühren, und schrieb sie einer nicht klar definierten katalytischen Kraft zu.

Die erste Theorie ging dahin, daß die Porosität, die eine Aufnahme von Gasen und Verdichtung dieser auf einen kleinen Raum bewirkt, die Molekel der Gase einander näher bringe, so daß sie leichter aufeinander einzuwirken vermögen (Dulong, Thénard und Dumas).

Für die Wirkung der Katalysatoren durch Adsorption sprechen die Resultate der Versuche von Saussure[2]). Platin adsorbiert etwa gleiche Mengen an Schwefeldioxyd und Sauerstoff (Mond, Ramsay und Shields[3]).

1) Jahresbericht **15** [1836], 237.
2) Gilberts Ann. **47** [1814], 113.
3) Z. f. physikal. Chem. **25** [1898], 668.

Der Kontaktprozeß geht etwa so vor sich: Zuerst findet ein Diffundieren der Reaktionsgase in den Katalysator hinein statt, dann tritt in letzterem die Reaktion ein und schließlich diffundiert das Reaktionsprodukt in den Raum zurück. Temperaturerhöhung beschleunigen diese Vorgänge.

Die Bildung von Zwischenverbindungen erscheint naheliegend.

Früher wurde die Bildung des Schwefeltrioxyds aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff in Gegenwart von Platin auf die intermediäre Bildung von Platinoxyd zurückgeführt[1]).

Der ersten Phase der Platinoxydbildung sollte die zweite Phase der Zersetzung des Platinoxyds unter Entwicklung von Sauerstoff folgen.

Ferner bewiesen Engler und Wöhler[2]), daß im Platinmohr ein Platinperoxyd enthalten ist, das sauerstoffübertragend wirkt. Nach Auffassung der Genannten sind daher alle mit Hilfe von Platin durchgeführten Katalysen sog. Pseudokatalysen, d. h. durch Zwischenreaktionen verursachte Prozesse.

Auf Grund ihrer Versuche kamen L. Wöhler, A. Foss und W. Plüddemann[3]) zu der Ansicht, daß bei der Schwefeldioxydoxydation bei Anwendung von Metallen der Platingruppe als Katalysatoren ein exothermes Oxyd der Platinmetalle als wirksamer Zwischenprodukt des Kontaktprozesses nicht auftritt. Dagegen erschien die von C. Engler und L. Wöhler[4]) angenommene Bildung von Platinperoxyd als Zwischenreaktion bei dem katalytischen Verfahren möglich.

Eisenoxyd befindet sich bezüglich seiner katalytischen Wirkung zwischen derjenigen des Platins und derjenigen der Stickoxyde. Es ist fest, porös, wirkt nicht besonders gasverdichtend und nur bei hohen Temperaturen (wie das Platin) auf das Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Andrerseits bildet es als Zwischenprodukt bei dem letzteren Prozesse Ferrisulfat, das wieder zu Eisenoxyd und Schwefeldioxyd in der Nähe der optimalen Temperatur bei der Katalyse zerfällt.

Anscheinend werden aus dem Eisenoxyd, Sauerstoff und Schwefeldioxyd viele Molekeln Ferrisulfat gebildet, worauf dieses nahe der Bildungstemperatur unter Erzeugung von Schwefeltrioxyd zerfällt. Alsdann findet die Sulfatbildung von neuem statt.

Es ist aber auch möglich, daß folgende Reaktionen vor sich gehen:

$$3Fe_2O_3 + SO_2 = 2Fe_3O_4 + SO_3$$
$$2Fe_3O_4 + O = 3Fe_2O_3$$

Entsprechend lassen sich die katalytischen Wirkungen des Chromoxyds, Kupferoxyds, -sulfats, -chlorids und anderer Stoffe erklären, bei denen ein Valenzwechsel leicht eintritt.

Nach P. Wöhler[5]) besteht die Wirkung eines Katalysators lediglich in der Herabsetzung des Reaktionswiderstandes und der reziproke Wert des

1) Ramsay und Shields, Z. f. phys. Chem. **25**, 685; Haber und Grinberg, Z. f. anorg. Chem. **18**, 39; Z. f. phys. Chem. **34**, 515; Müller von Berneck, Ikeda und Ernst, Z. f. phys. Chem. **31**, 258; **37**, 1 und 448 und Bredigs Anorganische Fermente **1891**, S. 94.

Z. f. anorg. Chem. **29**, 1.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3538—3549.

Z. f. anorg. Chem. **29** [1905], 1.

Vgl. Diss. 17.

letzteren liefert in den direkt meßbaren Größen der Triebkraft der Reaktion und Reaktionsgeschwindigkeit vor und nach Hinzufügen des Katalysators ein Maß für dessen Wirksamkeit:

$$\text{Katalytische Wirkung} = \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit mit Katalysator}}{\text{Triebkraft}} - \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit ohne Katalysator}}{\text{Triebkraft}}.$$

Die Triebkraft der Reaktion ist nur für konstante Zusammensetzung des Gasgemisches definiert.

Auch kann die Wirkung durch die von ihm verrichtete Energie oder den reziproken Wert der maximalen Arbeit, die das Gasgemisch beim Verlassen des Katalysators noch enthält, bestimmt werden[1].

Nach Bredig[2] versteht man unter Katalysatoren alle diejenigen Stoffe, die die Geschwindigkeit einer Reaktion verändern. Dabei können die Katalysatoren selbst während ihrer Wirkung unverändert bleiben oder sich auch verändern. Im letzteren Fall werden sie so lange noch als Katalysatoren zu betrachten sein, als keine stöchiometrisch ganzzahlig äquivalente Beziehung zwischen der eventuell umgewandelten Menge des sog. Katalysators und der Menge der anderen umgewandelten Stoffe, der sog. Substrate besteht[3].

Nach H. Remy ist der Zusammenhang zwischen katalytischer Wirksamkeit und chemischer Natur eines Katalysators eine einfache Beziehung zwischen der katalytischen Fähigkeit eines Metalles und dessen Affinität zum Sauerstoff- und Wasserstofflösungsvermögen:

So zeigen folgende Metalle eine steigende Lösungsfähigkeit für Wasserstoff: Ruthenium, Osmium, Platin, Rhodium, Kobalt, Eisen, Nickel, Iridium, Palladium.

Dagegen steigt die Affinität der Metalle zum Sauerstoff in folgender Weise: Platin, Palladium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Rhodium, Nickel, Kobalt, Eisen.

Alle Metalle mit großen Bildungswärmen der Oxyde sind katalytisch verhältnismäßig schlecht wirksam[4].

Die Struktur verschiedener Arten von Grenzflächen und die Bedeutung der ersteren für deren katalytische Aktivität hat E. K. Rideal[5] erörtert.

Nach Bunsen[6] sind die katalytischen Zersetzungen lediglich einfache Äußerungen der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft.

Verschiedene andere physikalische oder mechanische Theorien bzw. der Katalyse finden sich in Fehlings Handwörterbuch der Chemie 3, 945.

Der Begriff der Katalyse ist nach den mannigfachen, keinewegs immer anzuerkennenden Versuchen von W. Ostwald zuerst theoretisch und experimentell durch die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend scharf dahin definiert worden, daß Katalyse die Veränderung chemischer Reaktionsgeschwindig-

---

1) Bredig und Haber, Z. f. angew. Chem. **16** [1903], 558.
2) Bredig, Spiro-Ashers, Ergebn. d. Phys. **1** [1903], 192; Z. f. angew. Chem. **9** [1903] 735.
3) Ullmann, Encyklopädie d. techn. Chem. Bd. VI [1919], 665—688.
4) Z. f. anorg. u. allg. Chem. **157**, 329—338.
5) Transact. Faraday Soc. **22**, 434—439.
6) Gasometrische Methoden 1. Aufl., 267.

keiten ist, durch die Anwesenheit von Stoffen, die in den Endprodukten der Reaktion nicht erscheinen[1]).

Die Menge der Kontaktsubstanz ist im Verhältnis der von ihr zu rascherer Umwandlung veranlaßten Stoffe (Substrate) sehr oft verschwindend klein.

Bei einer umkehrbaren Reaktion (wie z. B. $2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$) muß der Katalysator, wenn er dabei nicht verändert wird, in beiden Richtungen der Reaktion diese beschleunigen. Der Katalysator verschiebt an sich also das Gleichgewicht nicht.

Dies ist aber nur dann der Fall, wenn der Katalysator selbst sich bei seiner Wirkung nicht verändert. Beruht die katalytische Wirkung dagegen auf Zwischenreaktionen, an denen der Katalysator beteiligt ist, so wird das Gleichgewicht verschoben.

Nach W. Ostwald[2]) haben die Kontaktstoffe folgende Wirkungen:

1. Auslösungen in übersättigten Gebilden,
2. Katalysen in homogenen Gemischen,
3. Heterogene Katalysen,
4. Enzymwirkungen.

Er definiert einen Katalysator in folgender Weise: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“ Diese Theorie läßt die Zwischenreaktionen als unwesentlich und zufällig außer Betracht und ist daher als zu einfach, selbst im Falle der Verwendung von Platin, angesprochen worden[3]).

Der Verlauf der Katalyse ist zunächst durch die Formeln der chemischen Kinetik gegeben[4]). Diese Formeln können aber mannigfacher Art sein.

Ostwald definierte ferner die Katalyse allgemein dahin, daß sie die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes ist.

Nach Ostwald[5]) müssen, wenn Zwischenverbindungen angenommen werden, die dazu führenden Zwischenreaktionen schneller verlaufen als der direkte Vorgang.

Nach Matignon[6]) verbindet sich der Katalysator vorübergehend mit einem der Bestandteile der Gemische.

Nach W. Kochmann[7]) haben die Katalysatoren bei der Ammoniakoxydation folgende Wirkung: Sie nehmen aus der mit Ammoniak darübergeleiteten Luft sehr leicht und schnell den Sauerstoff auf, geben ihn aber ebensoleicht wieder ab. Dieser freiwerdende Sauerstoff oxydiert das Ammoniak viel schneller und leichter als anderer Sauerstoff. Bei Unterbrechung des

---

1) Z. f. phys. Chem. **2** [1888], 139; **15** [1894], 706; **19** [1896], 160 und **29** [1899], 190; Grundr. d. allgem. Chem. 5. Aufl. 328.

Phys. Zeitschr. **3**, 313—322.

Lunge, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl., 1916, II, 1277.

W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl., 1896—1902, II [2] 199; W. Nernst, Theoretische Chem., 7. Aufl., 579.

5) Z. f. Elektrochem. **7** [1901], 945.

6) Cuir techn. **19**, 97—80.

7) Deutscher Salpeter 1913, 25.

Prozesses sind die Katalysatoren stets in derselben Menge und in demselben Zustande wie bei Beginn vorhanden.

Die Ansicht von Wenger und Urfer[1]) ging dahin, daß der Katalysator zunächst einen Zerfall des Ammoniaks bewirkt, so daß sich aus dem Metall (des Katalysators) und dem Wasserstoff (im Entstehungszustande) eine lockere Verbindung bildet, worauf der ebenfalls im Entstehungszustande befindliche Stickstoff durch den vorhandenen Sauerstoff oxydiert wird. Die relative-Aktivität verschiedener Katalysatoren hängt in sehr hohem Maße nicht nur von der Reinheit des angewendeten Materials und seiner Herstellung, sondern auch von der Gestalt der verwendeten Körner ab[2]).

Aktivatoren vermögen die Wirkung von Katalysatoren oft in größtem Maßstabe zu steigern.

Für Fremdstoffe, die die Wirkung von Katalysatoren steigern, empfiehlt neuerdings E. Pietsch[3]) die Bezeichnung „Verstärker" den beiden anderen bisher auch geläufigen Bezeichnungen „Aktivator und Promotor" vorzuziehen.

Die Oxyde und Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien und Erden haben sich als Aktivatoren für die gewöhnlichen Katalysatoren bei der Ammoniakssynthese erwiesen, eine Entdeckung, die von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gemacht worden war[4]).

Diese Wirkung soll darauf beruhen, daß sich die Beimengungen beim Erhitzen in dem Metalloxyd lösen bzw. fein verteilen, und hierdurch bei der nachherigen Reduktion ein im übrigen kaum wahrnehmbares Skelett innerhalb der Metallmasse entsteht, das ein Zurückgehen der Oberfläche und der katalytischen Eigenschaften in wirksamster Weise verhindert. Beschleunigend wirkende Aktivatoren wurden mit „positive", lähmend (vergiftend) wirkende mit „negative" Aktivatoren bezeichnet.

Trotz der eingehenden Forschungen über Verwendbarkeit der verschiedenen Katalysatoren sind wir über die Art und den Mechanismus der Wirkungen der Katalysatoren nicht zu der gewünschten Klarheit gekommen. Man neigt zu der Annahme der intermediären Bildung unbeständiger Nitride und Hydride.

---

3. Die Anwendung von Katalysatoren in der chemischen Technik.

Die Katalysatoren sind bereits vielfach in der chemischen Technik zur Förderung von Prozessen anorganischer und organischer Natur benützt worden.

In erster Linie handelt es sich um die drei im größten Maßstabe durchgeführten Verfahren der katalytischen Schwefelsäure-, Ammoniak- und Salpetersäureherstellung.

Ferner hat man Schwefelwasserstoff zu Schwefel katalytisch oxydiert.

1) Z. f. angew. Chem. **1918**, II, 395.
2) E. B. Maxted, Ammonia and the Nitrids 1921, 32.
3) Z. f. Elektrochem. **30**, 366. 367.
4) Bernthsen, Z. f. angew. Chem. 1913, I, 10.

Auch Chlor ist durch Oxydation von Salzsäure auf diesem Wege erzeugt worden.

Weiterhin ist hier die Gewinnung von Wasserstoff aus Kohle und Wasserdampf zu nennen.

Sodann hat man sich der Kontaktstoffe bei der Hydrierung der Fette und auch der Kohle bedient.

Schließlich sind zahlreiche organische Synthesen durch die Gegenwart von Katalysatoren gefördert worden.

4. Das Schwefelsäurekontaktverfahren.

Zu den Verfahren der chemischen Großtechnik, die zu den schönsten Erfolgen geführt haben, gehören unzweifelhaft die drei katalytischen Herstellungsweisen von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure.

Das erste der genannten Verfahren, das diesen Platz infolge des Alters seines technischen Ausbaues beanspruchen darf, ist die Erzeugung von Schwefelsäureanhydrid (Schwefelsäuretrioxyd) aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Kontaktstoffen.

Wie sich herausgestellt hat, spielen die Kontaktstoffe oder Katalysatoren eine so wichtige Rolle, daß von ihrer richtigen Wahl und den Bedingungen, unter denen sie ihre günstigste Wirksamkeit entfalten, die technisch-wirtschaftliche Gestaltung des ganzen Verfahrens abhängt.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist der Versuch, das Schwefelsäureanhydrid auf katalytischem Wege zu erzeugen, verhältnismäßig alt und immer wieder ohne den gewünschten Erfolg durchgeführt worden.

Erst die Arbeiten der Chemiker der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, der Farbwerke Höchst vorm. Meister, Lucius & Brüning und des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim führten die Lösung dieser Aufgabe durch und schufen damit ein Werk, das in der Geschichte der chemischen Technik einen ersten Platz beanspruchen darf.

Heutzutage wird die gesamte rauchende Schwefelsäure des Handels und auch ein erheblicher Teil der bis gegen Anfang dieses Jahrhunderts in der Bleikammer erzeugten Schwefelsäure in konzentrierter Form mit Hilfe des Kontaktverfahrens hergestellt.

R. Knietsch, dessen genialer Erkenntnis der Arbeitsweise und Bedingungen der Kontaktstoffe bei der Oxydation des Schwefeldioxyds zum -trioxyd und dessen weithin schauender technischer Blick die moderne Schwefelsäureanhydriderzeugung zu der allen Forderungen genügenden Vollendung in erster Linie geführt haben, hat seine Erfahrungen auf diesem Gebiete veröffentlicht[1]). Er leitete zuerst ein Röstgas (aus Pyriten erhalten) mit einem Verhältnis von $2\,SO_2 : 3\,O_2 = 7$ Vol.% SO_2, 10 Vol.% O_2 und 83 Vol.% N durch ein gleichmäßig erhitztes Porzellanrohr und erhielt bei 600° C etwa 30%, bei Steigerung der Temperatur sank die Ausbeute und betrug bei etwa 820° C 19%.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34** [1901], 4069ff.

Wurde das Porzellanrohr mit platiniertem Asbest beschickt, so war das Resultat bei 400—430° C 98—99 % Umsatz, bei 700—750° C 60 % und bei 900—1000° C 0 %.

Bei Abwesenheit von Katalysatoren ist das gebildete Schwefeltrioxyd sehr beständig bei hohen Temperaturen.

Es liegt jedoch hier ein labiles Gleichgewicht vor, das bei Hinzutritt einer Kontaktsubstanz zur stabilen Gleichgewichtslage hingeleitet wird.

Nach Bodenstein[1]) entspricht die Beschleunigung der Reaktion bei Anwendung von Platin gegenüber derjenigen von Porzellanscherben als Kontakt den Gesetzen der Thermodynamik.

Ferner ist die Bildung der Reaktion von der Dauer der Berührung der Gase mit dem Katalysator abhängig.

Wie Knietsch weiter angibt, vollzieht sich die Bildung des Schwefeltrioxyds zwischen 200 und 450° C.

Es vermögen daher nur die Kontaktstoffe einen nahezu quantitativen Verlauf der Reaktion herbeizuführen, die unter etwa 450° C höchste Wirksamkeit aufweisen.

Als einzigster, diese Bedingungen erfüllender Katalysator hat sich das Platin erwiesen. Die anderen Metalle der Platingruppe zeigen diese Eigenschaften nicht.

Später fand Knietsch[2]), daß man den gleichen technischen Effekt erhält, ob man die Verschiebung des Gleichgewichts durch Kompression des Röstgases oder durch Erhöhung seines Sauerstoffgehaltes bewirkt.

Eine Vervielfachung des Druckes in Atm. ist in bezug auf das zu erhaltende Gleichgewicht äquivalent der Vervielfachung des Sauerstoffgehaltes beim Gleichgewicht unter konstantem Druck.

Schwefeltrioxyd und Kohlendioxyd wirken hemmend auf die Geschwindigkeit der Reaktion.

Überschuß an SO_2 und O steigert die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Verarbeitung hochprozentiger stöchiometrischer Gasgemische.

Über die Theorie der Platinkontaktwirkung hat ferner C. Krauß (Farbwerke Höchst vorm. Meister, Lucius & Brüning) gearbeitet.

Seine Anschauungen wurden von Brode[3]) anerkannt.

Danach ist Platin die einzige Kontaktsubstanz, die bei 400—500° C mit einer technisch brauchbaren Geschwindigkeit die Bildung von Schwefeltrioxyd herbeiführt.

Die Temperaturerhöhung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, verschiebt aber das Gleichgewicht zu ungunsten des zu erzeugenden Produkts (SO_3). Bei Platin ist diese Geschwindigkeit bei 500° C 200 mal größer als bei 400° C.

Zwecks Erzielung quantitativer Ausbeute in möglichst kurzer Zeit muß man in Konsequenz des Massenwirkungsgesetzes die Konzentration des verschwindenden Stoffes (SO_2 und O) erhöhen oder diejenige des entstehenden Stoffes (SO_3) vermindern.

Chem. Ztg. 1902, 1077.
Verhandl. des 5. Internationalen Kongresses f. angew. Chem. 1904, I, 614 ff.
Z. f. angew. Chem. 1902, 1081.

Demgemäß verwendete der Verein Chemischer Fabriken Mannheim (D. R. P. 108 446) SO_2-Gase, die durch Luft bis zu 2 oder 3 Volumenprozent verdünnt waren, bei der katalytischen Oxydation des Schwefeldioxyds mittels Eisenoxyd.

Ferner kann man das Gleichgewicht der Gase auch dadurch, wie gesagt, stören, daß man das Schwefeltrioxyd kontinuierlich oder portionsweise aus dem Reaktionsgemisch abzieht.

In diesem Falle kann man bei höheren Temperaturen als 450° C arbeiten und statt des Platins billige, erst bei höheren Temperaturen wirksame Katalysatoren verwenden. Brode[1]) hat bei Temperaturen über 450° C den Gleichgewichtszustand für

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$$

erreicht.

Bei Kontaktmassen kommt nach Keppeler[2]) außer der Eigenschaft, zwei Oxydationsstufen zu bilden, deren höhere bei bestimmter Temperatur durch das Schwefeldioxyd reduziert, während die niedere bei dieser Temperatur durch Sauerstoff sofort oxydiert wird, auch Platin gehört hierzu[3]), insbesondere noch in Betracht, bei den Sulfate bildenden Stoffen, wie Eisenoxyd, bei bestimmter Temperatur Schwefeltrioxydmolekel abzugeben.

Mit der Steigerung der Temperatur nimmt die Neigung, Schwefeltrioxyd zu bilden, zu. Es werden an jedem bestimmten Punkte so lange Schwefeltrioxydmolekel austreten, bis der Trioxyddampf im Raume über den Sulfat die gleiche Spannung hat, wie die ist, mit der die Abscheidung des Trioxyds von dem Metalloxyd eintritt, d. h. Gleichgewicht eintritt.

Treten neue Trioxydmolekel hinzu von außen her, dann wird mehr Sulfat entstehen und umgekehrt wird bei Zutritt einer an Trioxyd ärmeren Atmosphäre das Sulfat Schwefeltrioxyd abgeben, wobei schließlich nur Oxyd zurückbleibt. Die Schwefeltrioxydspannung bei trockenem Ferrisulfat ist erst bei 500° C bestimmbar.

Weiter fand Keppeler[4]), daß man vorteilhaft die Katalyse in zwei Phasen durchführt. Die erste dieser Phasen kann durch Platin bei höheren Temperaturen stattfinden, die zweite bei 450—500° C stehen bleiben. Man erreicht dann quantitative Ausbeute.

Ferner stellte er fest, daß die Neigung des Ferrisulfats zu dissoziieren im Sauerstoffstrome geringer als im Stickstoffstrome ist.

Die beste Zusammensetzung der Röstgase für die Schwefeltrioxydbildung ist;

7 %	Schwefeldioxyd
10 %	Sauerstoff
83 %	Stickstoff,

die günstigste Temperatur ist 665° C. Keppeler kam zu der Ansicht, daß höchstwahrscheinlich bei der Eisenoxydkatalyse diese durch eine Kondensation von Schwefeldioxyd auf der Eisenoxydoberfläche durch Adsorption zustande

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 4098.
2) Z. f. angew. Chem. 1902, 809.
3) Engler und Wöhler, Z. f. anorg. Chem. **29**, 1.
4) Z. f. angew. Chem. 1908, 532 ff. und 557 ff. und Z. f. phys. Chem. **62** [1908], 89 ff.

kommt. Es bildet sich mehr Schwefeltrioxyd, als sich mit dem Oxyd verbinden kann, also könne der katalytische Vorgang nicht auf der Zwischenbildung von Ferrisulfat beruhen. Das in den Röstgasen enthaltene Arsentrioxyd wird im Oxyd als Arsenpentoxyd zurückgehalten.

Dagegen stehen Wöhler, Foß und Plüddemann[1]) auf dem Standpunkt, daß, da Schwefeltrioxyd sich bei Temperaturen über 450° C zu zerlegen beginnt[2]), die Katalyse bei Temperaturen unter 450° C durchgeführt werden müsse.

Die Ursache der katalytischen Wirkung des bei 400° C die höchste Kontaktwirkung zeigenden Platins ist bisher nicht aufgeklärt worden. Wegen dieses Temperaturoptimums ist Platin im Hinblick auf die Ausbeute an Schwefeltrioxyd der beste Katalysator (Knietsch). Palladium hat die Optimaltemperatur 700° C und Iridium wirkt etwa in der Mitte zwischen 400 und 700° C am besten. Die Entstehung eines endothermischen Oxyds der Platingruppe kommt als Ursache möglicherweise in Betracht.

In dieser Richtung hat Wöhler[3]) gearbeitet.

Weiterhin haben L. Wöhler, Plüddemann und P. Wöhler die katalytischen Wirkungen von Chromoxyd, Kupferoxyd, Cupro- und Cuprichromat Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Kieselsäureanhydrid sowie der Oxyde des Thoriums, Cers und Titans festgestellt und miteinander verglichen, wobei sich ergab, daß sämtliche Kurven des Verhältnisses der wirklichen zur theoretischen Ausbeute für das Temperaturgleichgewicht ähnlich verlaufen und mit der Temperatur ansteigen, ohne zu einem Maximum zu kommen. Dies liegt an der Sinterung der Oberfläche dieser Stoffe. Danach nehmen die Genannten an, daß die Wirkung der Kontaktstoffe im Schwefelsäureanhydridprozesse auf der intermediären Bildung einer festen Lösung der Gaskomponenten (Gas oder feste chemische Verbindung) beruhe[4]).

Wenige Jahre später stellte H. Wieland[5]) für die Erzeugung des Schwefeltrioxyds aus nicht völlig getrocknetem Schwefeldioxyd durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Platin die Theorie auf, daß dieser Vorgang keine eigentliche Oxydation, sondern eine Dehydrierung darstelle. Er spiele sich nach den folgenden Gleichungen ab:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$
$$H_2SO_3 = SO_3 + H_2$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2.O$$

Danach verbrenne der Sauerstoff den nach der zweiten Gleichung sich spaltenden Wasserstoff und das dabei entstehende Wasser komme als zweiter Katalysator in Betracht.

Größere Mengen an Wasser beeinträchtigen die Wirkung des Katalysators (Kontaktgift!) wie Berl[6]) und Küster[7]) bereits festgestellt hatten.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1906, 3538.
2) Knietsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1901, 4099.
3) Z. f. Elektrochem. 1905, 844.
4) Z. f. phys. Chem. **62** [1908], 641—677.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1912, 685 ff.
6) Z. f. angew. Chem. 1905, 254 ff.
7) Z. f. anorg. Chem. **42** [1904], 453.

Zucker vermindert die Menge des mit Hilfe von Kupfersulfat aus Schwefeldioxyd erhältlichen Trioxyds um die Hälfte oder gar um acht Neuntel[1]).

Ein Vortrag von Caspari[2]) betrifft gleichfalls die Wirkung der Kontaktstoffe beim Schwefelsäureanhydridverfahren.

Untersuchungen über die Wirksamkeit verschiedener Kontaktstoffe beim Schwefelsäureanhydridverfahren haben B. Neumann und E. Goebel[3]) angestellt:

TiO_2 bei 600° C.	21,4 %	Ausbeute
Fe_2O_3 bei 625° C und 150 ccm Min	69,5 %	,,
Fe_2O_3 + 4 % Bi_2O_3 bei 625° C und 150 ccm Min . . .	72,2 %	,,
K_2O-Zusatz zu Fe_2O_3 wirkt verschlechternd		
Fe_2O_3 + SrO bei 600° C	71,2 %	,,
F_2O_3 + SnO bei 600° C	76,2 %	,,
Cr_2O_3 + SnO bei 475 %	96,3 %	,,
SnO_2 bei 600° C	13,4 %	,,

Die Ausbeuten, die Winkler mit Hilfe von feinverteiltem Platin (Platinasbest) aus einem Gemisch von reinem Schwefeldioxyd und reinem Sauerstoff erhielt, betrugen 73,3 % (des angewandten Schwefeldioxyds) bei Schwefeldioxyd und Luft 47,4 % und bei 4 proz. Schwefeldioxyd (erhalten durch Verbrennen von Schwefel in Luft) nur 11,5 %. Ferner gelang es ihm 1875 aus einem durch Hitzezersetzung von Schwefelsäure erhaltenen Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff mittels Platin 78 % dieses Gemisches in Schwefeltrioxyd überzuführen[4]).

E. Jacob hat nach dem Winklerschen Verfahren im Großbetriebe gearbeitet[5]).

Mit Platinasbest arbeitete seit 1879 die Badische Anilin- und Soda-Fabrik[6]).

Bei der Durchführung des sog. Freiberger (neuen Winklerschen) Verfahrens wurde von 1879 ab Platinasbest mit 40—50 % Platin verwendet, seit 1883 platinierter Bimsstein mit nur 3—4 % Platingehalt und seit 1888 platiniertes, unglasiertes Porzellan[7]).

Sackur[8]) behauptete, daß man aus theoretischen Betrachtungen nie nahe zu einer vollständigen Umwandlung von Schwefeldi- in Schwefeltrioxyd kommen könne.

Nach Knietsch[9]) ergibt ein stöchiometrisches Gemisch von reinem Schwefeldioxyd und Sauerstoff ($2\,SO_2 + O_2$) eine Ausbeute von 94 %, das Gemenge von Schwefeldioxyd und Luft eine solche von 91 %.

Die in der Zeiteinheit bei der Katalyse von Schwefeldioxyd von letzterem umgesetzte Menge, also die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses wurde

A. E. Lange, Z. d. Ver. deutsch. Zuckerind. 1912, 355.
Chem. Trade Journ. **54** [1914] 336.
Z. f. Elektrochem. **34**, 734—740.
Dingl. Polyt. Journ. **218**, 128 und **223**, 409
Lunge, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation, 2 Bd.., 1916, 1269.
Lunge a. a. O., 2. Bd., 1916, 1270.
7) Cl. Winkler, Lunge, Hdb. d. Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl., II, 1916, 1371 ff.
8) Z. f. Elektrochem. 8, 47.
Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1901, 4093 ff.

von Knietsch[1]), Lunge und Pollit[2]) als Charakteristikum bzw. Optimum eines Katalysators angesprochen (größtmöglicher Umsetzungsbetrag innerhalb eines bestimmten Zeitabschnittes).

Wie gewaltig das Kontaktschwefelsäure-Verfahren in der Schwefelsäureherstellung Fortschritte gemacht hat, geht daraus hervor, daß 30—40 % der gesamten Weltproduktion an Schwefelsäure auf dem Kontaktwege erzeugt werden. Während des Weltkrieges war dieses Verhältnis noch mehr zugunsten des Kontaktverfahrens verschoben[3]).

1897 war das Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vollkommen ausgebildet und bereits 1900 wurden danach 116 000 Tonnen Kontaktschwefelsäure fabriziert.

1913 erzeugten die Anlagen der genannten Firma und der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer 300 000 Tonnen Schwefelsäure im Jahre.

Das Grillo-Schröder-Verfahren (M. Schröder und A.-G. für Zinkindustrie vorm. Wilh. Grillo) von 1898 wurde 1914

in Deutschland in	7	Anlagen
im übrigen Europa in	18	,,
in Südafrika in	2	,,
in Mexiko in	1	,,
in Brasilien in	1	,,
in Chile in	1	,,
in Australien in	1	,,

angewendet.

Die Entwicklung des Kontaktverfahrens zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid ist in den Vereinigten Staaten von Nordamerika von G. Lunge[4]) erörtert worden.

Die historische und kaufmännische Entwicklung des Kontakprozesses zur Fabrikation von Schwefelsäure unter besonderer Berücksichtigung der dabei verwendeten Kontaktmassen hat F. Meyer[5]) beleuchtet, die technische Ausführung des Verfahren G. C. Stone[6]).

Ein Überblick über die Kontaktschwefelsäurerzeugung findet sich in B. Waeser, Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure 1927.

Weiterhin hat G. Lunge die Schwefelsäuregewinnung in seinem Handbuche der Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl., 1916, im Bd. II eingehend an der Hand der einschlägigen Literatur erläutert.

Die Geschichte der Schwefeltrioxyd-Herstellung auf dem Kontaktwege ist von Winteler[7]) behandelt worden.

Die Bedeutung der Katalysatoren für die chemische und verwandte Industrie hat J. C. Philip gewürdigt[8]).

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34** [1901], 4059.
2) Z. f. angew. Chem. **15** [1904], 111 und **17** [1904], 1044.
3) B. Waeser, Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure 1927, 95; Chem. Industrie 1930, 204.
4) Z. f. angew. Chem. **23**, 721—722.
5) Journ. Soc. Chem. Ind. New York **22**, 348—350.
6) Journ. Soc. Chem. Ind. New York **22**, 350—351.
7) Z. f. angew. Chem. 1905, 1512 f. und 1654 ff.
8) Chem. News **118**, 159—161, 171—173, 182—183, 194—197, 206—208, 219—222.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß man auch Schwefelwasserstoff mit Luft mit Hilfe von auf Trägern (Natriumsulfat) aufgebrachtem, feinverteiltem Platin durch Luft nach der Formel:

$$H_2S + 2O_2 = H_2SO_4$$

zu Schwefelsäure oxydiert hat (The United Alkali Co. Ltd., D. R. P. 157 589).

5. Die Katalysatoren des Schwefelsäurekontaktverfahrens.

a) Platin.

Von allen den Kontaktsubstanzen, die wie die folgenden Abschnitte erkennen lassen, in großer Anzahl für die Oxydation der Schwefeldioxyds auf katalytischem Wege herangezogen worden sind, hat sich das Platin, dessen Fähigkeit als Kontaktsubstanz auch als erste erkannt wurde, als am geeignetsten für dieses Verfahren erwiesen.

Es zeigt bei Innehaltung der inzwischen als vorteilhaftest erwiesenen Bedingungen (fast absolute Reinheit der Reaktionsgase, feinste Verteilung und Vermeidung einer zu hohen Reaktionstemperatur) die stärkste Kontaktwirkung und eine verhältnismäßig leichte Regenerierung, sowie Aufwendung verhältnismäßig geringer Mengen bei Erreichung größerer Wirksamkeit, so daß es trotz seines hohen Preises als vollkommendster Katalysator bei diesem Verfahren zu gelten hat. Demgemäß ist es auch in erster Linie hierbei zur Verwendung gekommen.

Nach einer Mitteilung von Messel[1]) ist der Verlust an Platin pro Tonne erzeugter (Kontakt-)Schwefelsäure 0,0648 g = 1 grain. In den Gasen war Platin nicht nachweisbar. Der Verlust dürfte mechanische Ursachen haben. Er kann in den Tropfröhren nachgewiesen werden.

Das erste auf die Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff (Luft) mit Hilfe von Platin in Form von Rohren oder Fäden oder in fein verteiltem Zustande in Rohren aus Porzellan oder dgl. erteilte Patent in der Glühhitze ist das Engl. Pat. 6096/1831, das dem Essigfabrikanten Peregrine Phillips jr. in Bristol erteilt wurde. Letzterer ist also der Erfinder des Kontaktverfahrens zur Erzeugung von Schwefelsäureanhydrid.

Bis zu der heutzutage in höchster Vollkommenheit durchgeführten Schwefelsäureerzeugung auf dem Kontaktwege ist ein langer, und wenn man die zahlreichen einschlägigen Patente überschaut, mühevoller Weg zu durchlaufen gewesen.

Kurze Zeit nach Erscheinen des erwähnten englischen Patents veröffentlichte Magnus[2]) die Beobachtung, daß Platin (Platinschwamm, Platindraht) in Gegenwart von Wasser das Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff oder Luft in Vitriolöl überführt. Platinmohr in lufttrockenem Zustand gibt rauchende Schwefelsäure.

---

1) Chem. Trade Journ. **51** [1912], 237.
2) Poggendorffs Annalen **24**, 610.

Weiterhin fanden Wöhler und Mahla, daß Platin in Form von Schwamm oder Blech bereits erheblich unter der Glühtemperatur in der beregten Richtung wirkten, während Kupferschwamm dies erst nach oberflächlicher Oxydation tat[1]).

Nach diesen Verfahren in den Hütten zu Oker angestellte Versuche bestätigten die Erfahrungen von Wöhler und Mahla[2]).

Platinschwamm diente nach W. R. Hodgkinson und F. K. Lowndes[3]) zur Überführung von Schwefeldioxyd in -trioxyd in einer Glasglocke.

Nach A. Irving[4]) befördert ein poröser oder fein zerteilter Körper, wie Platinschwamm oder Platinasbest, die Dissoziation von gasigen Verbindungen und ruft die Vereinigung von Gasen hervor, die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht aufeinander reagieren.

Ferner gab Döbereiner, der gleichsam als Vater der Kontaktverfahren im allgemeinen anzusprechen ist, an, daß das Gemisch von 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Schwefeldioxyd durch hygrokopisch feuchtes Platinmohr in rauchende Schwefelsäure übergeführt wird[5]).

Der bekannte deutsche Forscher A. W. Hofmann berichtet in seinem Report by the Jury on the Exhibition 1862 von einem (nicht ermittelbaren) Patent, das dem Chemiker Kuhlmann auf die Oxydation von Schwefeldioxyd durch Sauerstoff in Gegenwart von Platin erteilt worden sei.

Die Einführung des Platinkontaktverfahrens zur Herstellung von Schwefelsäure scheint dem Belgier Schneider zuerst gelungen zu sein[6]).

Schneider soll in geheim gehaltener Weise behandelten Bimsstein hierbei verwendet haben.

Bereits 1846 verwendet J. T. Jullion Platinschwamm oder mit Platin überzogenen Asbest (oder auch andere katalytische oder Kontaktstoffe) zur Herstellung von Untersalpetersäure, salpetriger Säure oder Salpetersäure aus Stickstoffoxyden (Brit. Pat. 11 425/1846).

Sodann ist in dem Brit. Pat. 590/1852 von der Benutzung von mit Platin überzogenem Asbest zur Schwefelsäureerzeugung die Rede (Petrie).

Das gleiche hat sich Thornwaite (Brit. Pat. 188/1854) in England schützen lassen. Er benutzte außer platinisiertem Asbest auch (Sesqui-) Oxyde des Chroms, Eisens u. dgl.

Platinisierten Bimsstein empfahl sodann Piria[7]) zur Erzeugung von Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid).

Mit Platin in Drahtform oder aufgebracht auf Bimsstein o. dgl. durch Erhitzen von Platinchlorid arbeitete Trueman (Brit. Pat. 982/1854).

Platindraht oder -folie sind von Schmersahl und Bouck als Katalysatoren für Schwefeldioxyd und Sauerstoff verwendet worden. (E. P. 183/1855).

---

1) Ann. Chem. Pharm. **81**, 255.
2) Knocke, Wagners Jahresberichte 1859, 144.
3) Chem. News **57**, 193.
4) Chem. News **54**, 179—181.
5) Poggendorffs Annalen **24**. 610.
6) Dingl. Polytechn. Journ. **106**, 395; **107**, 159 und **109**, 358.
7) Liebigs Jahresber. 1855, S. 308.

Sodann ist hier des Verfahrens von Löw[1]) zu gedenken, das zur Erzeugung von außerordentlich wirksamem Platinschwarz führt, welches wirksamer als das mittels Zink und Salzsäure hergestellte ist; in gleicher Weise überragt das von Löw mittels Formaldehyd hergestellte das mittels alkalischer Traubenzuckerlösung erzeugte, sowie das aus Platinsulfat und Alkohol erhältliche Platinschwarz.

Zu diesem Zwecke wurden 50 g Platinchlorid in wenig Wasser auf 50 bis 60 ccm aufgelöst und sodann mit 70 ccm 40—45 proz. Formaldehyd versetzt. Hierzu wurde langsam und unter Kühlung eine Lösung von 50 g Ätznatron in 50 ccm Wasser gegeben. Der größte Teil des Platins schied sich ab. Filtrierte man nach 12 Stunden den Niederschlag mittels einer Filterpumpe ab, so erhielt man eine gelbe, beim Kochen wenig Metall abscheidende Lösung. War aber der größte Teil der gebildeten Salze (Natriumchlorid und Natriumformiat) ausgewaschen, so erhielt man eine tiefschwarze Lösung, da etwas von dem schwarzen Schlamm (Platinschwarz) in Lösung gegangen war.

Daher wurde das Auswaschen unterbrochen, bis ein innerhalb des schwarzen Schlammes auftretender Oxydationsprozeß beendet war. Alsdann lief eine farblose Flüssigkeit ab. Bei der Aufnahme des Sauerstoffs durch die schwarze Masse auf dem Filter stieg die Temperatur auf 36—40° C; zahlreiche Gasblasen traten noch nach Stunden unter knisterndem Geräusch auf.

Der erhaltene feine Schlamm stellte alsdann eine lose, poröse Masse dar, die bis zur Chloridfreiheit ausgewaschen, gepreßt und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Kontaktkörper verschiedenen Gehalts an Platin benutzten E. Raynaud und L. Pierron (Brit. Pat. 16 254/1900). Sie gingen dabei so vor, daß sie die Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Gemische zuerst über Kontaktkörper mit geringem Platingehalt (z. B. 5 %), sodann über solche mit etwa 40 % und schließlich über solche mit etwa 100 % Platin leiteten.

Bei Durchführung des Kontaktverfahrens nach Rabe[2]) wird die Kontaktmasse in verhältnismäßig breiten Schichten gelagert.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik lagert den Platinasbest in den Kontaktrohren gemäß D. R. P. 119 059 in der aus Abb. 1 und 2 ersichtlichen Weise.

In der Patentschrift 52 000 ist ein Apparat zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren beschrieben, welcher aus einem Kontaktzylinder von Gußeisen besteht, der mit Tonringen ausgefüttert und dicht mit seitliche Ränder besitzenden Schalen gefüllt ist, deren Böden durchlöchert sind, und in denen die Kontaktmasse enthalten ist, um ihr Zusammenballen zu verhüten. Diese Anordnung ist zwar geeignet, ein Zusammenballen der Kontaktmasse zu verhindern, aber sie ist in dem in der Patentschrift 113 932 beschriebenen Verfahren zur quantitativen Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Entfernung der überschüssigen Reaktionswärme durch regelbare äußere Kühlung nicht verwendbar, weil diese Kühlung sowohl durch die seitlichen Ränder der Schalen als auch noch

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 289.

2) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl., II, 1916, 1378, Brit. P. 3327/1901,; H. H. Niedenführ, Z. f. angew. Chem. 1900, 960.

durch die eingelegten Tonringe verhindert wird; ferner gestatten die übereinander gesetzten Schalen seitlich den Gasen freien Durchgang, so daß sich ein Teil dieser Gase der Reaktion entzieht.

Diese Übelstände werden nun völlig vermieden mit Hilfe des nachfolgend beschriebenen Apparates, welcher einerseits eine wirksame Kühlung gestattet und andererseits den Gasen nur den Weg durch die Kontaktmasse selbst frei läßt, und welcher überdies, wenngleich bei jedem Drucke verwendbar, zum ersten Male die Möglichkeit bietet, eine quantitative Zusammenlegung von schwefliger Säure und Sauerstoff beliebiger Konzentration zu Schwefelsäureanhydrid ohne die bisher übliche starke Kompression der Gase herbeizuführen.

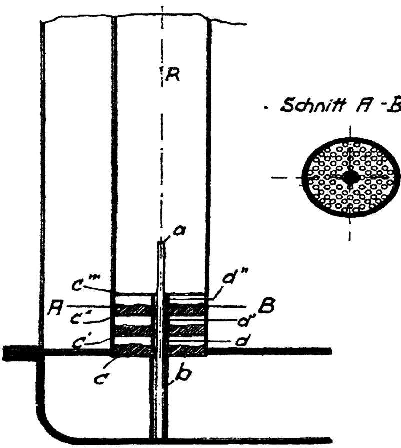


Abb. 1.
Kontaktrohr nach D. R. P. 119059.

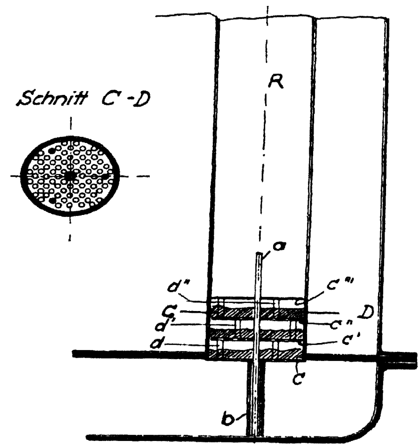


Abb. 2.
Kontaktrohr nach D. R. P. 119059.

Dieser Apparat enthält eine derartige Anordnung der Kontaktmasse, daß jedes Gasteilchen durch eine sehr große Schicht Platinkontaktsubstanz strömen muß, während zugleich die dauernde Durchlässigkeit der letzteren durch ihre Zerlegung in eine große Anzahl voneinander getrennter und aufeinander keinen Druck ausübender, von außen kühlbarer Kontaktelemente gewährleistet ist.

Die Art der Anfertigung und Beschickung dieses Apparates ist folgende: Wie dies z. B. Abb. 1 und 2 zeigen, wird in das Kontaktrohr *R* ein Stab *a* eingestellt, der sich auf den Deckel aufstützt und dazu bestimmt ist, als Leitstange beim Einfüllen der Kontaktmasse zu dienen. Dieses Einfüllen geschieht in der Weise, daß man zunächst über den Stab *a* ein Rohrstück *b* steckt, das bis in das Kontaktrohr hineinragt. Auf dieses Rohrstück *b* läßt man eine perforierte Platte (Blech oder Sieb) *c* fallen und breitet auf dieser so viel Kontaktmasse gleichmäßig aus, daß nicht nur die Durchlochungen der Platte, sondern

auch der zwischen der Peripherie der Platte und der inneren Rohrwand notwendigerweise verbleibende offene ringförmige Raum vollkommen mit Kontaktmasse überdeckt wird. Ist so der erste Träger der Kontaktmasse mit dieser beschickt, so läßt man über *a* einen kleinen Rohrabschnitt *d* fallen, fügt wieder eine perforierte Platte *c′* darüber, beschickt diese mit Kontaktmasse, fügt wieder einen Rohrabschnitt d^1 nach und so fort, so viel als Schichten notwendig sind.

Selbstverständlich kann die Anordnung der Kontaktschichten noch in anderer als der beschriebenen Weise erfolgen.

Die Lagerung des Platinasbests und die Einrichtung der Kontaktapparate wie solche heute noch in den Kontaktschwefelsäurefabriken verwendet werden und als grundlegend auf diesem Sondergebiete anzusprechen sind, geht aus der Patentschrift 113 932 (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) hervor.

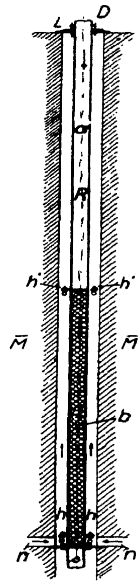


Abb. 3. Kontaktofen nach D. R. P. 113 932.

1. Ausführungsform: In Abb. 3 stellt *M* ein gemauertes Gehäuse oder ein eisernes Rohr vor, in dem ein Rohr *R* angebracht ist. Das Rohr *R* zerfällt in zwei Teile *a* und *b*, die ganz verschiedene Funktionen haben und in der Länge und dem Durchmesser verschieden sein können, auch kann einer der Teile durch eine Vielzahl engerer Rohre ersetzt werden. Der eine Teil *b* der Rohre *R* dient zur Aufnahme der Kontaktsubstanz, die durch die in das äußere Rohr bei *n* eintretende kalte Luft gekühlt wird. Der andere Teil *a* des inneren Rohres hat den Zweck, die von *D* aus zuströmenden schwefligsäurehaltigen Gase auf die zur Reaktion erforderliche Temperatur zu bringen.

Bei Beginn des Verfahrens wird der ganze Apparat zuvor durch die Heizung *h h* (z. B. eine Gasheizung) auf die zum Eintritt der Reaktion erforderliche Temperatur gebracht, alsdann ist bei konzentrierteren Gasen nach dem Eintritt der Reaktion eine weitere Heizung überhaupt nicht mehr nötig, weil die sich an der Kontaktmasse erwärmende Luft genügend Wärme nach *a* überträgt, um ein Verschieben der Reaktionszone, oder ihr Auslöschen zu verhindern. Durch verstellbare Abzugsöffnungen *L L* kann der Luftstrom so geregelt werden, daß die Kontaktmasse *b* die zur Reaktion günstigste Temperatur erhält. Bei schwächeren Gasen wird die sich durch ihre abkühlende Wirkung erwärmende Luft noch durch eine Heizung *h′ h′* höher erhitzt, so daß auch die im Teil *a* zuströmenden Gase eine höhere Temperatur erhalten. Bei noch schwächeren Gasen kann es notwendig werden, die durch *n* zuströmende Luft außerdem noch durch die Heizung *h h* oder auf irgendeine andere Weise dauernd mehr oder weniger vorzuheizen.

Die aus dem Kontaktraume *b* austretenden, das Schwefelsäureanhydrid enthaltenden Gase verlassen durch das Rohr *c* den Kontaktapparat zur weiteren Verarbeitung.

In Abb. 4 ist ein Apparat mit einer Vielzahl Kontaktrohren *R R* dargestellt, die durch zwei Rohrwände *W* W^1 und die Deckel *D D′* miteinander in Verbindung stehen.

2. Ausführungsform: In dem genannten Gehäuse *M* ist ein Rohr *S* angebracht, das zwischen zwei Rohrwänden *W* und W^1 ein Rohr *R* enthält (Abb. 5 und 6). Der Apparat wird zur Inbetriebsetzung durch irgendeine Feuerung, z. B. die mit *h* angedeutete, deren Heizgase durch die Kanäle *L L* abziehen können, auf Reaktionstemperatur gebracht. Alsdann läßt man durch die Öffnungen *E* oder E^1 oder *E* und E^1 das zu verarbeitende Gas, dessen Temperatur noch in einem Heizapparate G geregelt werden kann, in den Raum des Rohres *S* eintreten, so daß es die Kontaktmasse in *R* abkühlt und nun entweder durch Öffnung *A* und *F* nach *D* (Abb. 5) oder auf dem Wege *A H* in den Mischraum *D* und in die Kontaktmasse des Rohres *R* strömt. Die fertigen Gase entweichen wieder durch *c*. In dem Apparate *H* kann die Temperatur des Gases noch vor Eintritt in *D* geregelt werden.

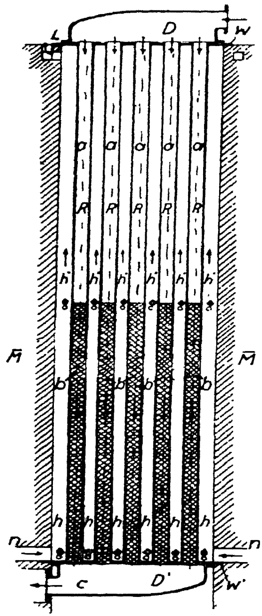


Abb. 4. Kontaktofen nach D.R.P. 113932.

Auch diese Apparate können derart abgeändert werden, daß eine Vielzahl von Rohren *R* zu einem gemeinsamen Apparate verbunden werden. Praktisch ist z. B. die Anwendungsform (Abb. 7), die im folgenden erläutert werden soll.

Es wurde gefunden, daß es bei großen Apparaten, die viele Röhren enthalten, zweckmäßig ist, den Gasstrom im Rohre *S* gehörig zu verteilen. Es geschieht dies einmal durch die Gaskammern *A* A^1, die das zuströmende Gas im ganzen Umfange des Rohres *S* dem Apparate zuführen, sowie ferner durch die den Apparat diametral durchsetzenden Rohre *B* B^1, die seitliche, der Länge der zugehörigen Kreissehnen entsprechend, verschieden große Löcher haben, aus denen das Gas auch innerhalb des Rohrkörpers zu gleichmäßiger Verteilung gelangt.

Damit das kühlende Gas auf seinem weiteren Wege die Stromrichtung beibehält und möglichst nahe an die zu kühlende Kontaktmasse herangeführt wird, bringt man außerdem noch in nicht zu großen Abständen eine Anzahl Zwischenwände *C C* an, die den Raum in *S* derart abschließen, daß den Gasen nahe an den Wandungen der Rohre *R R* Spielraum zum Weiterströmen gelassen wird.

Weiterhin ist es zweckmäßig, die Gase vor ihrem Eintritt in die Kontaktmasse gehörig zu mischen, um ihre Temperatur auszugleichen. Hierzu dient z. B. der Mischapparat *N*, der über dem Deckel *D* angebracht ist, so daß das aus *O F* und *J* nach *D* und *R* strömende Gas gehörig gemischt wird.

Die Stromstärke und die Temperatur der kühlenden Gasströme wird zweckmäßig nach den Angaben von Thermometern in den einzelnen Teilen

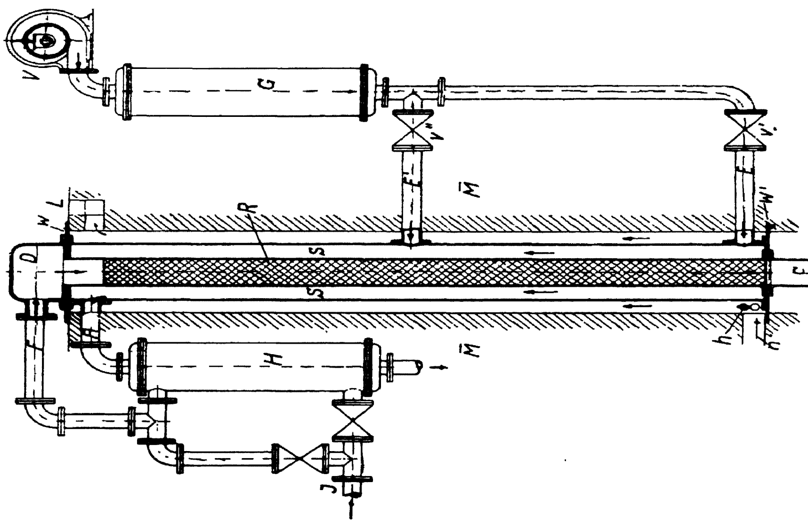


Abb. 5. Kontaktofen nach D.R.P. 113932.

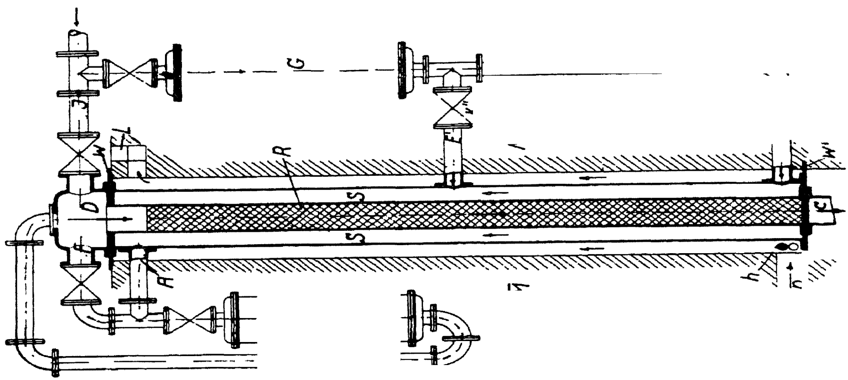


Abb. Kon ktofen nach D.R.P. 93

der Apparate, besonders in *D* und D′ geregelt, und zwar so, bis Gasanalysen des ein- und austretenden Gases das günstigste praktische Resultat ergeben.

Die Gasverteilungskammern *A A′* können auch über die ganze Oberfläche des Rohres *S* ausgedehnt werden, wie dies in Abb. 7 gekennzeichnet ist, so daß die Strahlwärme des Apparates selbst zur Regelung der Temperatur der eintretenden Gase verwendet werden kann.

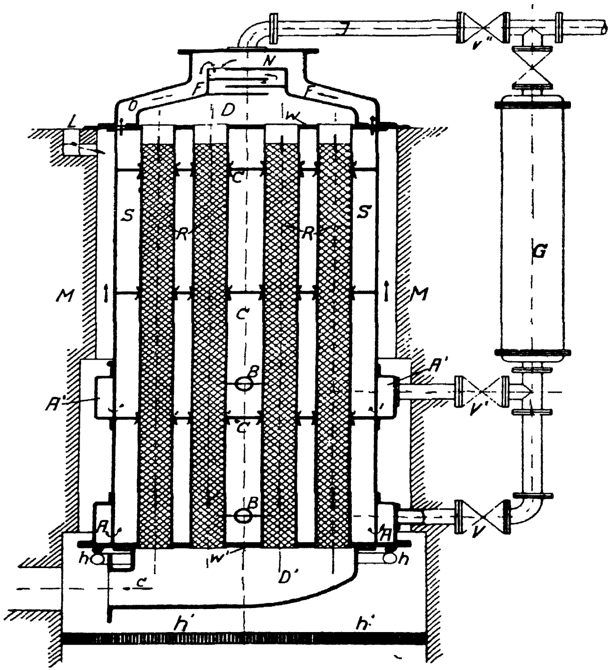


Abb. 7. Kontaktofen nach D.R.P. 113932.

Auch kann an Stelle der zu verarbeitenden Gase Luft oder ein anderes Gas zur Kühlung verwendet werden, wenn man z. B. den kühlenden Gasstrom (Abb. 5) mittels eines Ventilators *V* durch *G* und *E E′* usw. nach *S* strömen läßt, wobei der Gasstrom das Rohr *R* abkühlt und Rohr *S* bei *A* wieder verläßt, natürlich ohne alsdann nach *D* geleitet zu werden.

Es kann dabei die Wärme des bei *A* austretenden Luft-(Gas-)stromes selbstverständlich nutzbar gemacht werden, z. B. dadurch, daß man sie auf die zuströmenden und zu verarbeitenden Gase in einen geeigneten Apparat *H* überträgt.

3. Ausführungsform: In Abb. 8 und 9 ist eine weitere typische Ausführungsform des Verfahrens dargestellt, die besonders bei der Verarbeitung konzentrierter Gase angewendet wird. Der durch *F* ankommende Gasstrom wird durch *F F'* an den heißesten Teil *P* der in *R* befindlichen Kontaktmasse geführt. Es kommt somit das relativ kälteste Gas an die heißeste Stelle der Kontaktmasse und kühlt diese energisch ab. Der kühlende Gasstrom kann durch *A* oder *A'* oder durch *A* und *A'*, sowie durch *B* oder *B'* oder *B* und *B'* den Kühlraum *S* wieder verlassen und kann entweder direkt durch *O* nach *D* oder durch den Kühler *H* nach *D*, oder durch *O* und *H* nach *D* mit geregelter Temperatur geleitet werden. Auch kann zugleich ein Teil des zuverarbeitenden Gases direkt durch *J* nach *D* geführt werden.

Die sonstigen Einrichtungen zur Verteilung, Führung und Mischung des Gases sind ganz den im Beispiel II beschriebenen ähnlich gestaltet.

Auch hier kann die Verteilung der Gasströme nach Gasanalysen und Angabe von Thermometern geregelt werden.

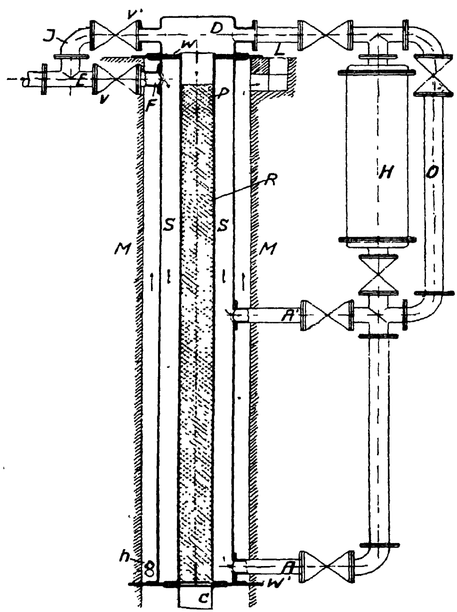


Abb. 8.
Kontaktofen nach D. R. P. 113 932.

An Stelle der zu verarbeitenden Gase kann wiederum auch Luft oder ein anderes Gas zur Kühlung verwendet werden, was sich besonders bei sehr konzentrierten Gasen empfiehlt, weil deren Volumen und Menge verhältnismäßig klein ist, so daß sie zur genügenden Kühlung nicht ausreichen könnten. Ein solcher Apparat ist in Abb. 10 gezeichnet. Der kühlende Luft-(Gas-)strom wird z. B. durch einen elektromotorisch angetriebenen Ventilator *V* an den heißesten Teil der Kontaktmasse *P* geblasen, durchströmt *S*, indem er die Kontaktmasse kühlt, und verläßt durch *A* oder *A'* usw. den Apparat. Die in ihm enthaltene Wärme kann auf irgendeine Weise nutzbar gemacht werden, z. B. dadurch, daß man mit ihr in dem Heizapparat *H* die zu verarbeitenden, durch *F* eingeführten Gase so weit vorwärmt, daß die Reaktionszone in *P* nicht verschoben wird.

4. Ausführungsform: In dem gemauerten Gehäuse oder dem Rohre *M* (Abb. 11 und 12) sind in der Rohrwand *W* ein oder viele Rohre *S S S* angebracht,

in die ein oder viele Rohre *R R R* hineinragen, die in einer Rohrwand *W* befestigt sind. Bei einer Vielzahl von Rohren (Abb. 12) sind die Rohre *S* und *R* durch einen kastenartigen Behälter *K* voneinander getrennt, und es dient der Hohlraum des Kastens *K* zur Verteilung für die zuströmenden Gase. Die Gase durchströmen den Raum zwischen den Rohren *R* und *S* und kühlen die in *R* befindliche Kontaktmasse ab. Sie können je nach der Konzentration der Gase entweder noch durch Heizung *h* geheizt oder durch einen bei *L* regelbaren Luftstrom abgekühlt werden. Die fertigen Gase entweichen durch *D* und *c* aus dem Apparate.

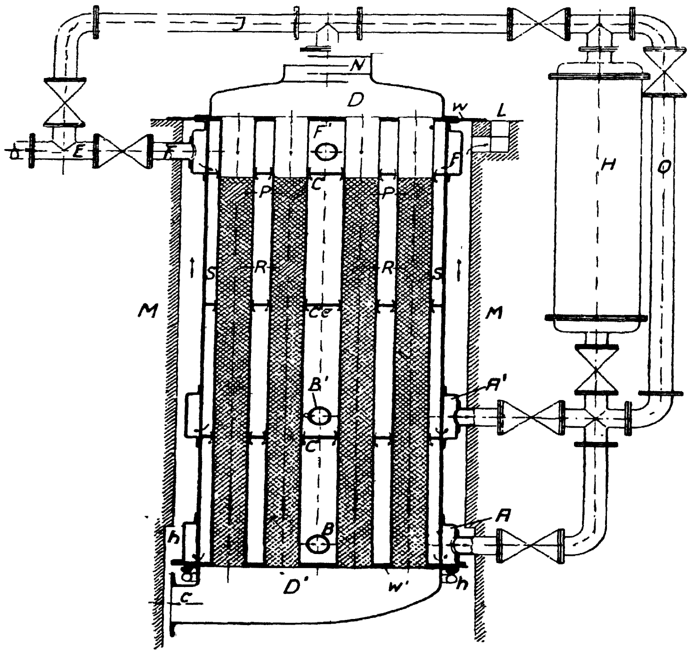


Abb. 9. Kontaktofen nach D.R.P. 113932.

5. Ausführungsform: In obigen Beispielen sind verschiedene Anwendungsformen des Verfahrens beschrieben, und soll nun noch an einem konkreten Beispiele gezeigt werden, wie zu verfahren ist, um ein möglichst günstiges Resultat zu erzielen.

Man nimmt zu diesem Zwecke den praktischen Fall, daß ein technisches Gasgemisch von einem Gehalt von etwa 12 Vol. % schwefliger Säure und ungefähr gleichviel Vol. % Sauerstoff verarbeitet werden soll.

Man heizt nun zunächst den Apparat mit Heizung *h'* (z. B. einer Gasheizung) so lange an, bis ein Thermometer im oberen Deckel *D* etwa 300° C anzeigt, und läßt nun den ganzen Gasstrom bei *A* in den Apparat eintreten. Durch fortdauernde Untersuchung der eintretenden und austretenden Gase auf ihren Gehalt an schwefliger Säure stellt man den praktischen Effekt fest und regelt die Temperatur im Innern des Kontaktapparates dadurch, daß man unter Beobachtung der in *D* und *D'* angebrachten Thermometer den kühlenden Gasstrom durch die Ventile *V V'* und *V''* eventuell unter Zuhilfenahme des Vorheizers *G* in seiner Stärke und Eintrittstemperatur so einstellt, daß der günstigste Umsatz von SO_2 zu SO_3 erreicht wird.

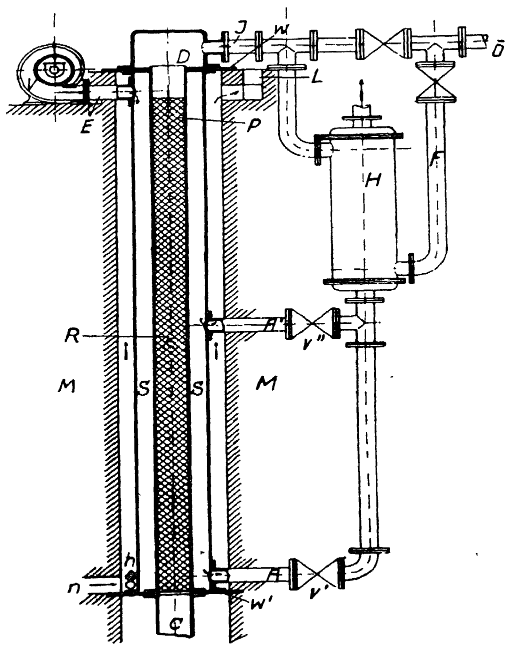


Abb. 10. Kontaktofen nach D. R. P. 113 932.

Bei obigem Beispiel erreicht man dies dadurch, daß man etwa zwei Drittel des gesamten Gasstromes bei *A* und ein Drittel direkt durch *J* in *D* einführt, so daß die durch den Mischraum *N* gleichmäßig gemachte Temperatur in *D* etwa 380° C beträgt, während das Thermometer in *D'* 234° C anzeigt. In diesem praktischen Falle beträgt der Umsatz 96—98 % des theoretisch möglichen, bei einer Leistung pro Rohr von 40—50 kg SO_3 in 24 Stunden, und kann auf 99 % gesteigert werden, wenn man den Apparat nur teilweise belastet, so daß das Gas längere Zeit mit den Kontaktsubstanzen in Berührung bleiben kann.

Das Kontaktverfahren der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilh. Grillo und des M. Schroeder (D. R. P. 138 695) bediente sich eines Kessels oder einer Kammer zur Aufnahme der Kontaktstoffe. Der in Abb. 13 dargestellte Apparat kann, wenn — wie dies meistens der Fall ist — anstatt einer kleinen oder mittelgroßen Leistungsfähigkeit die Verarbeitung eines großen Gasquantums in Betracht kommt, bei welchem der unvermeidliche Wärmeverlust durch Ausstrahlung nicht in so hohem Maße zur Geltung kommt, derart geändert werden, daß an Stelle des einen Raumes mit inneren Zwischenwänden eine Reihe von einfachen Teilapparaten angewendet wird, welche hinter einander oder auch im Kreise

angeordnet sind und die nacheinander von den Reaktionsgasen durchströmt werden.

Eine derartige Anordnung zeigt Abb. 14.

Ein jeder Teilapparat ist ein mit einem Rost oder Siebboden *c* versehener Kessel, welcher zum Einfüllen und Ausfüllen der Kontaktkörper mit entsprechenden Mannlöchern oder Stutzen *i* versehen ist. Der Eintritt der in einem Rohrsystem vorgewärmten Gase erfolgt durch den Rohrstutzen *d*

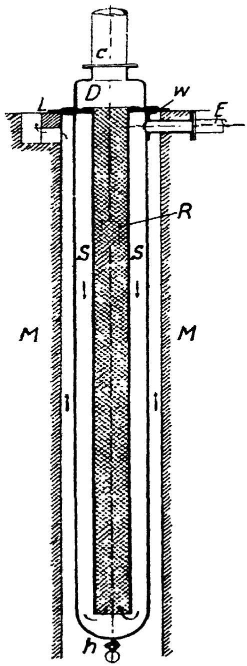


Abb. 11. Kontaktofen nach D.R.P. 113932.

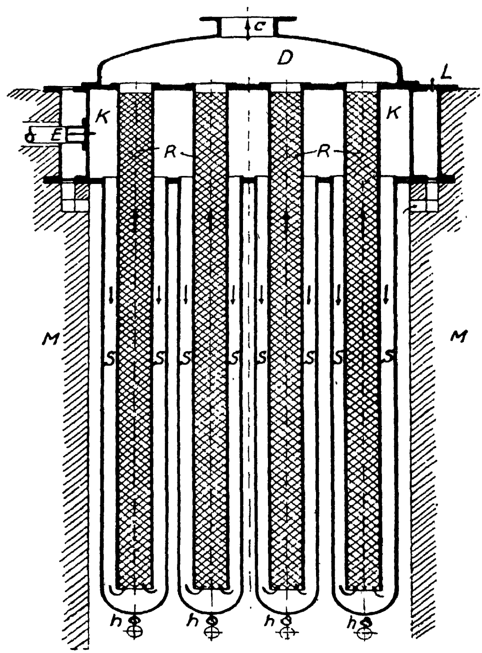


Abb. 12. Kontaktofen nach D.R.P. 113932.

und der Übertritt in den nächsten Kessel, nachdem die Kontaktmasse *g* des ersten Kessels durchströmt ist, durch die Rohrverbindung *h*. Durch diese verhältnismäßig enge Rohrverbindung wird bei dem mehrteiligen Apparat die gleiche Wirkung erzielt, wie durch die Anbringung des engen Durchganges in den Zwischenböden des einheitlichen Apparates, nämlich eine zwangsweise Mischung der Gase, bevor sie in eine weitere Reaktionskammer eintreten. Die gleiche zwangsweise Mischung findet abermals statt beim Übertritt der

Gase aus Kessel 2 nach Kessel 3 und weiter, so oft als einzelne Kessel vorhanden sind. Es ist für die Wirkung ohne Belang, ob die Gase von unten

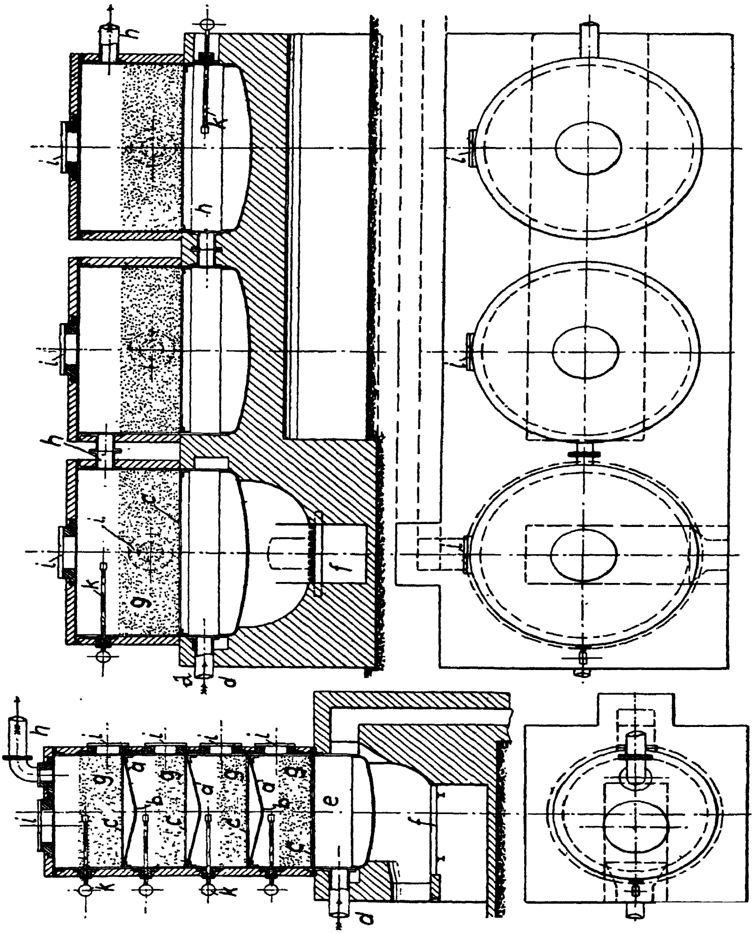


Abb. 13 und 14. Kontaktöfen nach D.R.P. 138695.

nach oben, oder — wie bei Kessel 2 dargestellt — von oben nach unten die Kontaktfüllung durchströmen.

Die Vorwärmung der Gase vor dem Eintritt in den Kesselapparat kann in einem Rohrsystem oder mittels jeder anderen, für diesen Zweck geeigneten Vorrichtung, und zwar durch direkte Feuerung oder Abhitze der Röstofen und sonstiger Wärmequellen erfolgen. Der Boden des ersten Kontaktkessels ist zur eventuellen Ergänzung einer unzureichenden Vorwärmung der Gase mit einer Heizeinrichtung *f* versehen, durch welche die Temperatur der Gase vor dem Eintritt in die Kontaktmasse erforderlichenfalls erhöht werden kann. Die freiliegenden Teile der Kessel werden mit Wärmeschutzmasse bekleidet, um die Ausstrahlung der Wärme, welche ein vorzeitiges Erlöschen der Reaktion zur Folge haben würde, möglichst zu verhindern.

Für die Füllung der Kesselapparate kann jede beliebige Kontaktmasse wie platinierter Asbest, platinierter Bimsstein oder platinierte Tonkörper, verwendet werden. Ganz besonders eignen sich zur Füllung derartiger großer einheitlicher Räume die leicht regenerierbaren löslichen Kontaktkörper (Patenschrift 102 244), welche aus wasserlöslichen Salzen, wie z. B. schwefelsaurer Magnesia, unter Beifügung eines geringen Platinsalzzusatzes, hergestellt oder mit einem derartigen sehr wirksamen Salzgemisch überzogen wurden.

Über den Schröderschen Kontaktprozeß und Fabrikation von Schwefelsäure hat G. C. Stone berichtet[1]).

In den neueren Grillo-Schröder-Konvertern für die katalytische Oxydation des Schwefeldioxyds in Amerika, die 1,83 m breit und 2,6 m hoch sind, lagern auf 4 oder 5 Siebeinsätzen Kontaktmassenschichten von 0,36 bis 0,4 m Höhe, die aus mit Platin überzogenem kalziniertem Magnesiumsulfat bestehen. Die Oberfläche jeder Schicht befindet sich jeweils 0,15 m von dem darüber angeordneten Siebeinsatz[2]).

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. empfahlen gemäß dem Brit. Pat. 245 903 1 kg Platin für die Überführung von 6—10 Tonnen Schwefel täglich in Trioxyd, d. h. $^1/_6$—$^1/_{10}$ der bisher üblichen Platinmenge anzuwenden und kombinierten diesen Kontakt(-raum) mit einem solchen aus Eisenoxyd, Pyriten, Vanadinverbindungen usw.

In einem Rohr lassen C. B. Morey und C. R. Craine (Larkin Co.) den Kontaktstoff (mit Platin, Palladium, Kupfer, Eisen usw. imprägnierte Bleicherde, Kieselgur, Bimsstein oder gekörnte Holzkohle) im Gegenstrom zu Gasen wie Wasserstoff zwecks Herstellung aktiver Massen wandern (Am. Pat. 1 167 915).

Auch M. Neumann (D. R. P. 187 077) verwendete Kesselapparate als Kontakträume und ordnete Kontaktmasse (Platin) in verschiedener Körnerform in der Weise an, daß das feinste Material in der Achse der Kessel und um dieses herum, nach der Wandung der Kessel zu immer weniger feines Material gelagert wurde. Das Gasgemenge wurde in den Kesseln in Richtung ihrer Achse abgekühlt.

Den Gasen wurde der freie direkte Durchgang durch den Apparat dadurch erschwert, daß man für alle übereinander gelagerten Kontaktschichten eine feinste, also den größten Widerstand bietende Kontaktmasse in (Abb. 15) d. h. um die Achse herum verlegte, worauf man eine zweite, weniger feine, ringförmige, konzentrische Schicht folgen ließ und so fort, bis an der

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 22, 350—351.
2) Journ. Soc. Chem. Ind. 38 [1919] R 369.

Mantelwand die gröbste Schicht lagert; den Gasen wird somit die Passage von der Achse nach dem Mantel zu fortschreitend erleichtert und dementsprechend werden Gasteile nach dorthin abgelenkt.

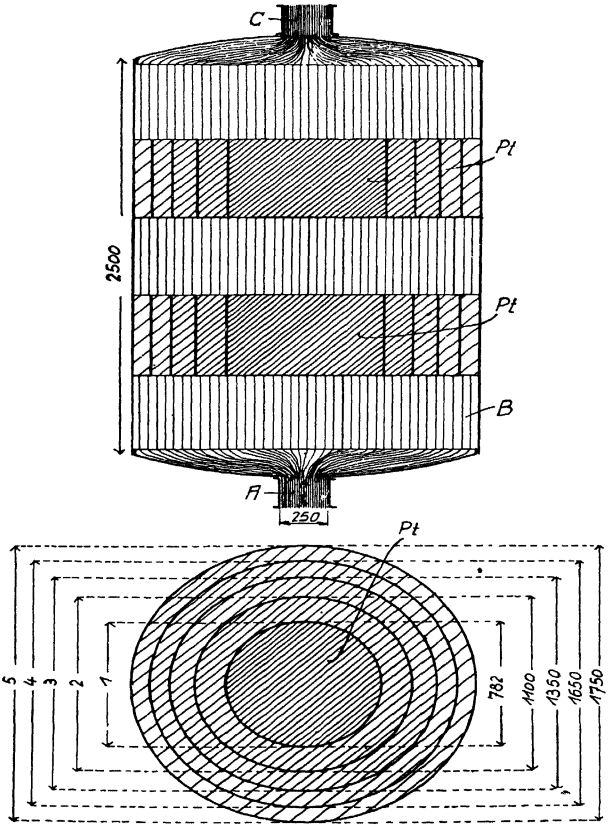


Abb. 15. Kontaktapparat
für die Schwefeldioxydoxydation nach D.R.P. 187077.

Die Größe der Kontaktkörperchen und damit ihr den Gasen entgegen zu setzender jeweiliger Reibungswiderstand konnte für jeden Punkt der Passage so berechnet und gewählt werden, daß die Gasgeschwindigkeit, gewissermaßen die Komponente aus Durchströmungstension und Reibungs-

widerstand, für jeden Punkt der Apparatur annähernd dieselbe ist, also somit eine gleichmäßige Gasverteilung erzielt wird.

Zweckmäßig verfuhr man in der Weise, daß man auf die zwei oder mehr Siebböden jedes Apparates, welche die Kontaktmasse zu tragen hatten, oben und unten offene konzentrische Blechzylinder stellte, und zwar beispielsweise den ersten achsialen von 782 mm Durchmesser, den zweiten von 1100 mm Durchmesser, den dritten von 1350 mm Durchmesser, den vierten von 1560 mm Durchmesser, während der fünfte bei 1750 mm Durchmesser durch den Kesselmantel gebildet wird. Die hierdurch gebildeten Abteilungen — Zylinder bzw. Ringe — wurden mit verschiedenartig gekörntem Kontaktmaterial so ausgefüllt, daß in 1 das feinste und in 5 das gröbste zu liegen kommt, wie Abb. 15 zeigt. Natürlich konnte man auch noch mehrere solcher Ablenkungsabteilungen bilden und noch andere Verteilungsverhältnisse wählen.

Die Oberflächenberechnung dieser Kontaktkörperchen — Kugeln — ergab, daß die Summe aller ihrer Oberflächen, in diesem Falle also der Reibungswiderstand, den sie den durchdringenden Gasen entgegensetzten, mit abnehmendem Durchmesser wuchs, und zwar so, daß er diesem umgekehrt proportional war, d. h. bei Kugeln von z. B. 2,5 mm Durchmesser achtmal größer als bei Kugeln von $8 \times 2,5 = 20$ mm Durchmesser. Füllte man z. B.

Zylinder	1	mit	Korngröße	von	5	mm	Durchmesser	=	Widerstand	$^8/_8$,
Ring	2	„	„	„	5,7	„	„	=	„	$^7/_8$,
Ring	3	„	„	„	6,7	„	„	=	„	$^6/_8$,
Ring	4	„	„	„	8,0	„	„	=	„	$^5/_8$,
Ring	5	„	„	„	10,0	„	„	=	„	$^4/_8$,

so ist auf diese Weise die zwangsweise gleichmäßige Verteilung des eintretenden Gasstromes mit gleichmäßig reduzierter Geschwindigkeit während des Durchganges durch den Kontaktraum mit Leichtigkeit zu erreichen und damit bei geeigneter Ableitung der Reaktionswärme eine nahezu theoretische Umsetzung gewährleistet.

Obwohl bei dieser Gasverteilung, falls es sich um eine Produktion von nur 6000 kg H_2SO_4 handelt, die Gefahr der Überhitzung der achsialen Teile an und für sich in dem Maße nicht zu befürchten war, so erforderte der Apparat doch, zumal er bei der vorgeschlagenen Kontaktmaterialanordnung das dreifache, also 18000 kg H_2SO_4 leisten soll, zur besseren Ableitung der achsialen Wärme, da sonst hier Überhitzungen unvermeidlich wären, einer besonderen Vorrichtung, darin bestehend, daß ein unter der ersten Hälfte der untersten Schicht einmündendes Rohr in die Achse des Kessels gelegt wird, das letzteren bis über die oberste Schicht hinaus durchzieht und den Kessel oben neben dem Gasaustrittstutzen verläßt (Abb. 16). Das Rohr war an seinem Eingange mit einem Hahn versehen, mittels dessen der Zufluß der Kühlluft nach Bedürfnis geregelt wurde; das auf 200—300° C erhitzte Rohr wirkte wie ein Schornstein und hat starke Saugkraft. Es war notwendig, das Rohr über der unteren Hälfte der ersten Schicht eintreten zu lassen, da in den meisten Fällen das Temperaturoptimum in der ersten Schicht erst erreicht werden sollte, eine zu frühe Kühlwirkung hier also geradezu nachteilig sein mußte.

Die energischste Reaktion fand in der oberen Hälfte der ersten Schicht und in der zweiten statt. Hier mußte deshalb am stärksten gekühlt werden, einerseits durch die mittels des Kühlrohres einzulassende kalte Luft, andererseits durch die geringste Isolation der Kesselwände gerade an dieser Stelle.

Die Abb. 17 veranschaulicht den Durchgang der Gase bei den früheren und den Naemann'schen Apparaten durch den Kontaktkessel.

In dem von der Gesellschaft der Tentelewschen Chemischen Fabrik (D. R. P. 178 762) wurde die Kontaktmasse in zwei hintereinander geschalteten

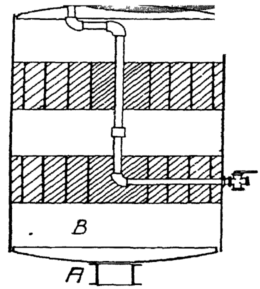


Abb. 16.
Kontaktapparat nach D. R. P. 187077.

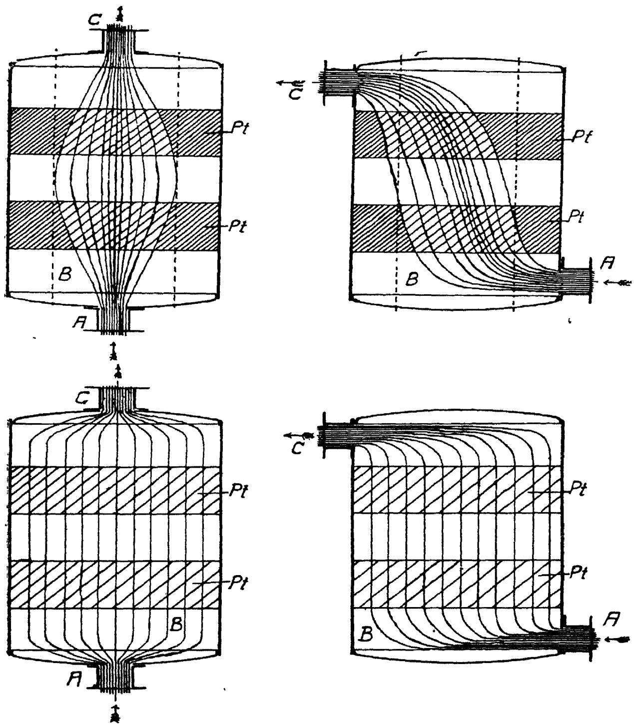


Abb. 17. Durchgang der Gase durch die Kontaktapparate früher und nach dem D. R. P. 187077.

Teilen untergebracht, von denen der eine, den frischen Gasen zugewendete die Masse in dünner Schicht über eine große Fläche ausgebreitet enthielt, während in dem unteren die Kontaktmasse in Rohren verteilt war.

1 (vgl. Abb. 18) ist der Raum für den unteren Teil *2* der Kontaktmasse und *3* der Ausgleichsraum Der Raum *1* ist in seinem ganzen Querschnitt mit Kontaktmasse gefüllt und besitzt einen geringeren Querschnitt als der Raum *3*, so daß letzterer rings herum über ihn vorspringt. Oberhalb der Einmündung des Raumes *1* in den Ausgleichsraum *3* ist eine Siebplatte *4* eingesetzt und auf dieser der obere Teil *5* der Kontaktmasse

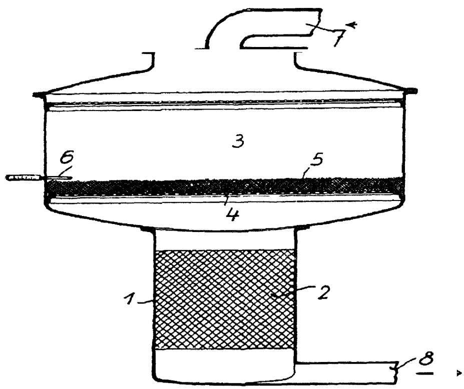


Abb. 18.
Kontaktapparat nach D.R.P. 178762.

gleichmäßiger Schicht ausgebreitet, oberhalb welcher das Leitthermometer *6* angeordnet ist. Die vorgewärmten SO_2-Gase strömen oben durch *7* in den Raum *3* ein, und das gebildete Anhydrid strömt unten durch *8* ab.

Wird die untere Kontaktmasse *2* auf eine Anzahl von Rohren verteilt, so wird der Raum *1* gegen den Raum *3* durch eine entsprechende Rohrplatte abgesperrt.

Ferner ist das Platin auch in Form platinierter Gewebe als Kontaktstoff zur Verwendung gelangt (Brit. Pat. 247 481/1899).

In welcher Weise diese Gewebe zu Elementen vereinigt werden, mit deren Hilfe einesteils eine innigere und ungleichmäßigere Berührung der Reaktionsgase mit dem Platin erzielt wird, andererseits aber der Ersatz eines erschöpften Kontaktelements durch ein neues ohne Betriebsstörung ermöglicht wird, zeigen die Figuren der Abb. 19 und 20.

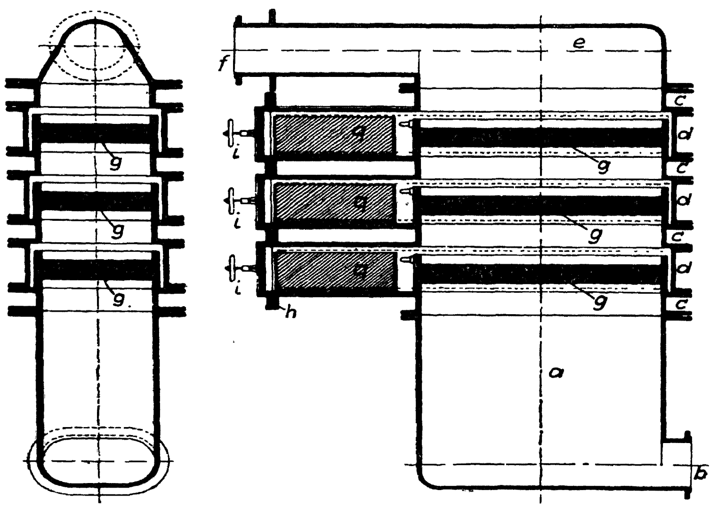


Abb. 19. Kontaktapparat nach D.R.P. 142855.

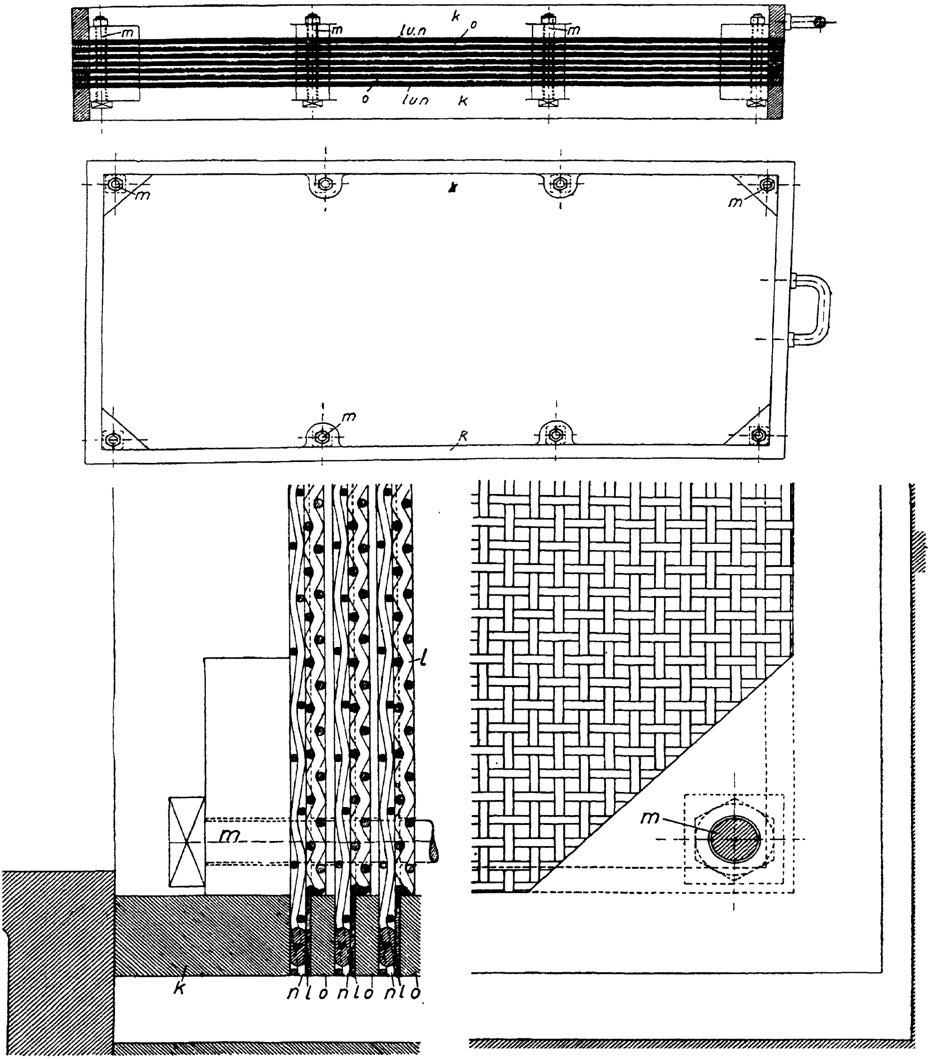


Abb. 20. Kontaktelemente nach D.R.P. 142855.

Diese Anordnung wurde dem Verein Chemischer Fabriken in Mannheim geschützt (D. R. P. 142 855).

Der Apparat besteht aus einem aus mehreren Teilen zusammengesetzten Gußgehäuse, und zwar aus dem Unterteil *a* mit dem Gaseintrittstutzen *b*, den Zwischenstücken *c* und c^1, den zur Aufnahme der Kontaktelemente erweiterten Teilen *d*, dem Oberteil *e* mit Gasaustrittstutzen *f*, den Kontaktelementen *g* und der Vorstellplatte *h*, an welcher luftdicht schließende Türen *i* angeordnet sind, durch welche das Ein- und Ausbringen der Kontaktelemente *g* während des Betriebes in wenigen Minuten geschehen kann.

Das Platinkontaktelement *g* selbst (Abb. 20) besteht aus zwei gußeisernen Rahmen *k*, zwischen denen die entsprechend präparierten Asbestgewebe *l* durch Schrauben *m* eingespannt sind.

Um auf der ganzen Fläche des Gewebes ein gleichmäßiges Durchstreichen der Gase zu gewährleisten, ohne die Durchlässigkeit zu beeinträchtigen, sowie um die Asbestgewebe *l* gegen ein Ausweichen nach oben oder unten zu schützen, sind zwischen den einzelnen Geweben je ein weitmaschiges Drahtgeflecht *n* und ein schmiedeeiserner dünner Rahmen *o* angeordnet.

Rahmen, Draht- und Asbestgewebe sind durch Asbestzwischenlagen *p* so untereinander abgedichtet, daß das Element in seinem äußeren Umfange einen vollständig dichten Abschluß bildet.

Um ferner einen dichten Abschluß zwischen Element und seiner Auflage zu erzielen, sind sowohl die Gleitflächen der Rahmen *k* wie die Auflageflächen der Teile *c* bearbeitet, so daß das umzusetzende Gas nur die Kontaktelemente durchstreichen kann und jeder andere Weg ausgeschlossen ist.

Um eine Abkühlung des Kontaktelementes nach der Türseite hin zu verhindern, ist zwischen Tür- und Kontaktelement ein leicht zu handhabender Isoliereinsatz *q* vorgesehen (Abb. 19).

Die Vorteile der beschriebenen Anordnung bestehen in einem sehr geringen Widerstand, den die Kontaktelemente dem Durchgang der Gase entgegensetzen, sowie in der Möglichkeit, ohne Unterbrechung des Betriebes in sehr kurzer Zeit die Kontaktelemente auszuwechseln, eine Anordnung, die bei keiner der bis dahin bekannt gewordenen Konstruktionen angewendet worden war.

Beim Überleiten des Reaktionsgemisches über platiniertem Bimsstein bei 400—450° C nimmt die Wirksamkeit des Kontaktstoffes mit dem steigenden Grade der Entwässerung der Stoffe ab. Zufuhr von Wasserdampf erhöht die Bildung von Schwefeltrioxyd.

Hier sei noch auf die Arbeit von J. F. Conroy[1]) hingewiesen, die einen Überblick über die Schwefeltrioxydherstellung auf dem Kontaktwege betrifft.

Bei Anwendung von Platindrahtnetzen als Katalysatoren wurden folgende Gleichgewichtskonstanten: bei 515° C = $3{,}61 \cdot 10^{-6}$, 553° C = $1{,}61 \cdot 10^{-5}$, 610° C = $119 \cdot 10^{-4}$, 650° C = $5{,}30 \cdot 10^{-4}$ festgestellt (Bodländer und Köppen)[2]).

Zwecks Ersparnis an Platin in Mengen von 50—70 % teilte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik den Kontaktprozeß in zwei Teile und brachte

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 302 ff.
2) Z. f. Elektrochem. 9, 787—794.

zwischen beiden das im ersten Teil erzeugte Schwefeltrioxyd zur Absorption (Brit. Pat. 12 781/1901, Fr. Pat. 312 228).

Die Doppelverbindungen des Methylsulfids und dessen Homologen mit Halogenverbindungen des Platins empfahl Langhans (D. R. P. 134 738) als Kontaktstoffe.

Die Kombination von kleinen hochkonzentrierten Kontaktmassen mit größeren weniger konzentrierten schlug E. Nowak (D. R. P. 371 415) vor.

Ferner ist hier die dem Verein Chemischer Fabriken geschützte Kombination eines Eisenoxyd- und eines Platinkontaktapparates zu nennen (D. R. P. 136 134; Brit. Pat. 247 48/1899; Öst. Pat. 10 510; Fr. Pat. 295 238 und Zusätze, Belg. Pat. 147 437 und Am. Pat. 690 133) zu nennen.

Die Gesellschaft für nautische Instrumente G. m. b. H. und O. Martienssen ersetzten das reine Platin bei der Herstellung von Katalysatoren durch Legierungen von Platin und Ruthenium (D. R. P. 418 868).

Platin im Gemisch mit porösem Aluminiumsulfat soll nachProjahn dem Platin gegenüber eine Steigerung an Wirksamkeit aufweisen.

Die Bestrahlung von Platinkontaktmassen für die Schwefeldioxydoxydation durch Röntgenstrahlen hat eine geringe Steigerung der Kontaktwirkung des Platins zur Folge, ist aber nicht von dauernder Einwirkung. Nach etwa 7 Stunden ist die Aktivierung des Katalysators aufgehoben[1]).

Die Oxydation von Schwefeldioxyd in Gegenwart von Platin und Rhodium haben P. Wenger und C. Urfer eingehend studiert[2]). Es wurden oxydiert:

mit Platinasbest		mit Rhodiumasbest	
bei 260° C . .	50,1 %	bei 230° C . .	46,2 % SO_2
„ 302° C . .	77,2 %	„ 300° C . .	67,1 % SO_2
„ 362° C . .	94,0 %	„ 352° C . .	74,8 % SO_2
„ 405° C . .	96,2 %	„ 430° C . .	83,2 % SO_2
„ 432° C . .	95,3 %	„ 510° C . .	88,8 % SO_2
„ 463° C . .	95,2 %	„ 610° C . .	91,1 % SO_2
„ 550° C . .	90,2 %	„ 662° C . .	90,0 % SO_2
„ 603° C . .	81,9 %		

Die Wirkung von Platin und anderer Katalysatoren bei der Oxydation des Schwefeldioxyds haben B. Neumann, H. Panzner und E. Goebel[3]) in einem 7 proz. Schwefeldioxydluftgemisch untersucht. Bei Platin liegt das Maximum bei 425° C und bei Silbervanadat bei 340° C (97 %). Weniger wirksam ist Vanadinpentoxyd; etwas besser Kupfervanadat, beider Maximum (90—91,3 %) liegt bei 512° C. Die katalytische Wirksamkeit des Wolframsäureanhydrids ist erheblich geringer als die des Vanadinpentoxyds. Bei letzterem ist der Zwischenreaktionskörper Vanadylsulfat.

Zwecks Erzeugung einer katalytisch wirkenden Masse behandelten Spencer, Kellog & Sons (Am. Pat. 1 111 502) trockenes Aluminiumoxyd mit einer Palladiumlösung.

1) R. Schwarz und M. Klingenfuß, Z. f. Elektrochem. **28** [1927] 472 bis 473.
2) Ann. chim. analyt. appl. **23** [1918] 97—104.
3) Z. f. Elektrochem. **34**, 696—704.

L. Wöhler, Foss und Plüddemann[1]) haben beim Schwefelsäurekontaktprozeß für Platin, Palladium und Iridium die Temperaturmaxima festgestellt.

Gute Resultate bei der Oxydation von Schwefeldioxyd liefern nach F. A. Fahrenwald (Am. Pat. 1 388 995) Legierungen des Palladiums mit Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Gold, Silber und Platin (Am. Pat. 1 388 995).

b) Träger für das Platin.

Wie die Literatur erkennen läßt ist auch die Anwendung der geeignetsten Trägermasse für das Platin ein Problem gewesen, dessen Lösung in verschiedener Weise angestrebt worden ist.

Squire und Messel (Brit. Pat. 3278/1875) verwendeten platinierten Bimsstein (erzeugt durch Behandeln von Bimsstein mit einer Platinchloridlösung, dann mit Ammoniumchlorid und Erhitzen) bei dunkler Rotglut zur Erzeugung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Luft.

Ferner gingen die Genannten in der Weise vor, daß sie die Dämpfe von starker Schwefelsäure durch ein weißglühendes Platinrohr strömen ließen, kühlten und die entweichenden Gase und Dämpfe trockneten, worauf sie diese durch ein auf Rotglut gehaltenes, mit Platinbimsstein beschicktes Rohr leiteten. Es wurde auf diesem Wege annähernd 70 Teile Schwefeltrioxyd aus 100 Teilen starker Schwefelsäure erhalten.

Winkler sprach sich sehr für den bereits früher vorgeschlagenen Platinasbest[2]) als Kontaktsubstanz für die katalytische Herstellung von Schwefelsäureanhydrid aus. Er fand, daß sich die Wirkung dieses Mittels in dem Maße vermindert, in dem die Verdünnung des Schwefeldioxyds durch andere indifferente Gase zunimmt. Als solche müssen auch Schwefeltrioxyd und Sauerstoff abgesprochen werden.

Mit platinisierter Kontaktmasse wurde bereits bei dem Schwefelsäurekontaktverfahren gemäß D. R. P. 42 215 (E. Hänisch und M. Schröder) gearbeitet.

Nach dem D. R. P. 4566 [1878] stellte Winkler besonders wirksame Kontaktstoffe aus Platin, Iridium und Palladium in feinster Verteilung dadurch her, daß diese auf Unterlagen poröser und lockerer Art, wie Asbest, Glaswolle, Bimsstein, Kieselgur, Ton usw. aufgebracht wurden.

Um Asbest mit feinverteiltem Platin zu beladen, wurde ersterer mit einer durch Soda alkalisch gemachten Platinchloridlösung, der zum Zwecke der Reduktion (Ausscheidung des metallischen Platins) Natriumformiat zugefügt worden war, behandelt. Er erhielt so eine breiige Masse, die im Wasserbade eingetrocknet wurde. Hierbei schied sich das Platin als Platinschwarz ab und setzte sich auf der Asbestfaser fest. Die noch vorhandenen Salze wurden durch Waschen mit Wasser entfernt. Die Menge des abgeschiedenen Platins war abhängig von der Konzentration der Platinchloridlösung. Bei Asbest konnte ein Platingehalt von mehr als 20% erreicht werden. Platinasbest wirkt bereits bei 50° C beschleunigend auf den Oxydationsvorgang des

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39** [1906] 3541.
2) Dingl. Polytechn. Journ. 1875, 218.

Schwefeldioxyds, das sich bildende Schwefeltrioxyd greift aber den Asbest an. Erhöhung der Temperatur um je 10° C ruft eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 1,42 fache, um 20° C auf das Doppelte, um 40° C auf das Vierfache, um 60° C auf das achtfache usw., hervor (G. Bodländer und K. Köppen[1]).

G. Frabetti gewann Platinasbest in folgender Weise (Brit. Pat. 120 551, Fr. Pat. 491 444): Platin wurde in Königswasser gelöst, die erhaltene Lösung bis zum Austreiben der Salpetersäure eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, die erhaltene Chlorplatinsäure mit Soda neutralisiert und zum Imprägnieren von in Gegenwart von destilliertem Wasser fein zerteilten Asbest gemischt; auf 60° C erhitzt, mit Ameisensäure versetzt und umgerührt bis zum Erhalt einer trüben Flüssigkeit, worauf die Chloride mittels Wasser ausgewaschen werden. Schließlich wird das Produkt getrocknet und in flockige Form übergeführt.

W. Majert löste zwecks Imprägnierung der zu platinierenden Körper ein Platinsalz (Platinchlorid) in Methyl-, Äthylalkohol, Azeton oder Essigäther und verbrannte hierauf das Lösungsmittel. Auf diese Weise sollte man Asbest z. B. mit nur 2% Platin in feinster Verteilung versehen (D. R. P. 134 928).

Ein Reinigen des Platinasbests nach dessen Verwendung zur Schwefeltrioxydherstellung soll nach T. L. Briggs (General Chemical Co.) mit Wasser erreicht werden können, ohne daß die Massen durcheinander gebracht werden (Am. Pat. 1 429 222).

Die Herstellung von Schwefeltrioxyd als Vorlesungsversuch unter Verwendung von Platinasbest als Kontaktmittel hat F. C. G. Müller[2]) beschrieben.

Bei der Herstellung von Schwefelsäureanhydrid nach Patterson und Cheney bestand die Kontaktmasse aus wasserfreiem, mit 0,2 % feinverteiltem Platin belegtem Asbest[3]).

P. Babatz (Brit. Pat. 1216/1900) empfahl mit Platin in üblicher oder auf elektrolytischem Wege bedeckte Körper (Bänder, Schnuren, Tafeln, Zylinder, prismatische Gebilde, Kugeln usw., die kompakt oder hohl sind) aus Asbest, Gips, Porzellan usw. zur Schwefeltrioxydkatalyse anzuwenden.

Das Platin ist auch in Gestalt platinisierter Asbestgewebe von dem Verein Chemischer Fabriken in Mannheim angewendet worden (D. R.P. 142 855; Brit. Pat. 16 206/1902; Oe. Pat. 15 539; Fr. Pat. 323 491; Belg. Pat. 164 891 und Am. Pat. 752 165).

Weiterhin ist hier das Verfahren von Klaudy und Efrem zu nennen, nach dem Kontaktmassen aus Platin in der Weise hergestellt werden, daß man Meerschaum oder Ton nach Behandeln mit Königswasser und starker Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser mit einem Platinsalz und einer reduzierenden Substanz (Zucker), gegebenenfalls fein verteiltem Kohlenstoff, sowie Flußsäure oder besser noch Kieselflußsäure in einen Brei überführt, diesen formt, trocknet und brennt (D. R. P. 113 705).

1) Z. f. Elektrochem. **9**, 559—568.
2) Z. f. d. physikal. u. chem. Unterricht **3**, 35—36.
3) Chem. Trade Journ. **51** [1912] 293.

Zur Aufnahme von Kontaktsubstanzen soll sich besonders der Tonkörper eignen, der nach dem D. R. P. 119 279 in gesintertem Zustande wegen der Feinheit seiner Poren mehr Platin usw. in sich aufnimmt als Bimsstein, und das Metall auch besser zur Wirkung kommen läßt. Dieser Masse können beliebige Formen gegeben werden (Chemische Fabrik vorm. Goldenberg Geromont & Cie.).

Die Reduktion des Platins aus seinen Lösungen auf den Oberflächen von Quarz und Porzellan nahm Schick vor und erhitzte die überzogenen Körper bis auf 1400° C, wobei ein Erweichen eintritt (Am. Pat. 971 149).

V. Zieren will eine Tiefenwirkung, also Durchdringung, der aus keramischem Material (unglasiertem, gebranntem Porzellan in Form von Röhrchen o. dgl. von höchstens 2 mm Wandstärke) durch das Platin usw. erreichen (D.R.P. 317 979). Die hohlen Trägerkörper haben Erhebungen oder randartige Wülste.

Auf Kohle erzeugten E. Merck, Chemische Fabrik, E. Kuhtz und K. Roth in Gegenwart von Schutzkolloiden (Dextrin, Gelatine) kolloide Metallniederschläge der Platingruppe in statu nascendi (D. R. P. 342 094). Die Reaktionsprodukte wurden abfiltriert, getrocknet und kurze Zeit erhitzt.

Nach dem Am. Pat. 1 309 623 (A. Henwood) wird eine Scheibe, Halbkugel, ein Rohr aus porösem Material wie Aluminium oder Kieselsäure verwendet und das Platin darauf niedergeschlagen.

Lösliche Salze (wie Magnesiumsulfat) dienten der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo (D. R. P. 102 244, Brit. Pat. 25 158/1898, T. R. Schillito) als Unterlagen für das Platin beim Kontaktverfahren.

Diese Salze werden mit verdünnter Platinsalzlösung getränkt oder gemischt, und durch die schwefligsauren Gase wird die Reduktion des Platins bewirkt.

Reduktionsfördernde Zusätze sind Zucker, Öl, Leim usw.

Als Kontaktträgermassen für katalytische Prozesse, insbesondere für die Schwefeldioxydoxydation verwendeten die Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo und M. Schroeder gemäß dem D. R. P. 128 554 Stoffe, die sich in breiigen, schlammigen oder flüssigen Zustand überführen lassen und nach dem Trocknen einen genügenden Zusammenhalt besitzen oder sich geben lassen, damit die gebildeten Blasen und Kanäle durch die Stärke des Gasstromes nicht wieder zerstört werden. Als solche Stoffe sind Ton, Lehm oder Gipspulver, sowie Asbestmehl zu nennen, die mit Wasser zu einem Brei oder Schlamm angerührt werden. Die Katalysatorsubstanz, z. B. Platinchlorid, wird am einfachsten diesem Wasser als Lösung beigefügt. Es kann aber auch metallisches Platin oder ein anderes wirksames Material in fein verteilter Form dem Brei oder Schlamm beigemischt werden.

Besonders geeignet für das angeführte Herstellungsverfahren von Kontaktkörpern sind auch die Substanzen, die in den gelösten Zustand übergeführt werden können, wie z. B. die in der Patentschrift 102 244 angeführten löslichen Salze der Alkalien, alkalischen Erden, Erden und Metalle. Diese werden zweckmäßig in so konzentrierter Lösung — gemischt mit der Lösung der wirksamen Substanz — angewendet, daß die Abscheidung und der Aufbau

der festen Salzbläschen sofort erfolgt, sobald beim Durchleiten der heißen Luft die Verdunstung der Lösungsflüssigkeit beginnt.

Anstatt der Lösungen der Salze kann man auch direkt Kristalle benutzen, die beim Erwärmen in ihrem Kristallwasser ganz oder teilweise schmelzen. Die Platinsalzlösung bzw. die fein verteilte wirksame Substanz wird in solchen Fällen der Salzkristallmasse beigemischt und derartig verteilt, daß die Kristallmasse davon ziemlich gleichmäßig durchsetzt wird.

Die Ausführung des Herstellungsverfahrens der Kontaktmasse kann in offenen Kesseln oder rohrförmigen Apparaten geschehen, deren Böden mit geeigneten Gasverteilern versehen sind.

Um eine möglichst gleichmäßige Porosität der Kontaktmasse zu erzielen, empfiehlt es sich, die Einfüllung der ganzen flüssigen, schmelzbaren oder breiigen Masse nicht auf einmal zu bewirken, sondern die Aufschichtung allmählich vorzunehmen, indem eine weitere dünne Schicht erst wieder aufgetragen wird, nachdem die vorhergehende durch den Gasstrom getrocknet ist.

Es gestattet das Verfahren fernerhin, die Herstellung der Kontaktmasse in den gleichen Apparaten zu bewirken, die später zur Ausübung des Kontaktprozesses selbst benutzt werden. Wird in einem solchen Apparat die Kontaktfüllung allmählich aufgebaut, so erreicht man über den ganzen Querschnitt verteilte feine Kanälchen, deren Anzahl und Weite dem später anzuwendenden Kontaktgasstrom dadurch in hohem Maße angepaßt werden kann, daß man für den Aufbau einen Gasstrom von der annähernd gleichen Stärke des späteren Kontaktgasstromes anwendet.

In der Abbildung 21 stellt *a* ein kräftiges Gebläse beliebiger Konstruktion dar, das die angesaugte atmosphärische Luft durch Rohr *b* nach dem Heizrohrsystem *c* führt, zum Zweck, die durch die Heizrohre im regelmäßigen Strome streichende Luft auf angemessene Temperatur zu erwärmen. Die Heizung dieses Systems kann durch die gewöhnliche Rostfeuerung *d*, durch Gasfeuerung, durch Abhitze oder sonstwie in beliebiger Weise erfolgen. In der dargestellten Ausführungsform passiert die Luft die oberen Rohre von vorn nach hinten und hierauf die unteren Reihen von hinten nach vorn und tritt sodann durch das Rohr *e*, welches mit einem Thermometer *f* versehen ist, in den Bodenteil *g* eines Kesselapparates über. Dieser Kesselapparat kann aus einem Ganzen bestehen, oder auch, wie dargestellt, aus einzelnen Teilen i^{I} i^{II} i^{III} usw., in deren Zwischenboden sich jedesmal eine Öffnung für den Gasdurchtritt befindet, und welche mittels Flanschen und Schrauben zusammengefügt werden.

Eine jede einzelne Abteilung erhält für sich einen Siebboden h^{I} h^{II} h^{III} usw. Der Aufbau des Apparates erfolgt dann in der Weise, daß zunächst der Siebboden h^{I} und der Stoß i^{I} auf den Bodenteil *g* aufgeflanscht werden.

Als Trägermaterial für die wirksame Substanz, Platin usw., soll beispielsweise ein lösliches Salz, wie Magnesiumsulfat, dienen. Da die Kristalle dieses Salzes so viel Wasser enthalten, daß sie darin ganz oder teilweise zum Schmelzen gebracht werden können, so sind diese direkt zum Einfüllen in den Apparat geeignet, nachdem sie mit Platinsalzlösung gemischt worden sind. Oder aber man stellt bei Anwendung derartiger hygroskopischer Salze aus der wasserfreien Salzmasse Körnungen her, welchen allmählich durch Übergießen oder

durch längeres Lagern an feuchter Luft so viel Wasser beigefügt wird, daß sie dadurch in einen schmelzbaren oder doch sinterbaren Zustand übergehen.

Die wirksame Substanz, soweit sie nicht bereits in den Salzkörnern enthalten ist, kann der Besprengungsflüssigkeit beigemischt werden. Damit beim Beginn der Operation die in dem heißen Luftstrome ganz oder teilweise schmelzende Masse nicht durch den Siebboden hindurchtropft, ist es zweckmäßig, den letzteren zunächst mit einer dünnen Schicht trockenen Salzes oder anderen geeigneten Materials zu bedecken. Sodann wird nach erfolgter Anheizung des Rohrsystems das Gebläse *a* in Gang gesetzt und die Luft mit einer Temperatur von etwa 200—300° C in den unteren Kesselteil *g* eingeblasen. Sobald dieser und die untere Deckschicht des Siebbodens heiß geworden sind, wird mit dem Aufschichten der schmelzbaren bzw. sinterbaren Masse begonnen, indem zunächst eine dünne Lage des platinierten Salzes über die Deckschicht ausgebreitet wird. Die heiße Luft bahnt sich überall Wege durch die Kristallmasse und verursacht dabei durch ihre Wärme, daß die Kristallgruppen oberflächlich zu schmelzen beginnen, unter Entweichung des Kristallwassers sich aufblähen und zu einer schwammigen Masse zusammensintern. Ist die erste Schicht durch den heißen Luftstrom zur Trockne gebracht, so wird eine zweite Schicht aufgegeben usf., bis der ganze Kesselteil annähernd gefüllt ist.

Durch den sukzessiven Aufbau wird eine möglichst gleichmäßige Porosität und Kanalbildung in der gesamten Füllung herbeigeführt.

Ist der untere Kesselteil gefüllt, so kann ein zweiter Stoß i^{II} mit Siebboden h^{II} aufgeflanscht und unter Fortsetzung des Luftblasens in gleicher Weise angefüllt werden, wie i^{I} usf., bis der ganze Apparat zusammengestellt ist. Nachdem die Füllung erfolgt und der bisher oben offene Apparat durch einen Deckel *l* abgeschlossen ist, kann sofort mit der Ausübung des Kontaktprozesses begonnen werden. Man hat nur nötig, den Lufteintritt zur Gebläsemaschine abzustellen und die Saugleitung mit denjenigen Apparaten in Verbindung zu setzen, aus welchen die Kontaktgase — beim Schwefelsäureprozeß ein Gemisch von SO_2 und Luft bzw. die Röstgase von Schwefelerzen — zugeführt werden. Außerdem ist das Gasabführungsrohr *k* am Kontaktapparat mit den SO_3-Absorptionsgefäßen in Verbindung zu bringen.

Abb. 22 bezieht sich auf die Ausführung des Verfahrens, falls als Kontaktapparat mehrere hintereinander angeordnete einzelne Kessel zur Anwendung kommen. Die Bewegung und Erhitzung der für die Porenbildung benötigten Gase geschieht in derselben Weise wie in Abb. 21.

Nach der Erwärmung treten die Gase in den Bodenteil *g* des ersten Kessels ein und verteilen sich durch den Siebboden *h* gleichmäßig über den ganzen Querschnitt. Die sukzessive Einfüllung der schmelzbaren Masse erfolgt durch das geöffnete Mannloch *l*, durch welches gleichzeitig die die Feuchtigkeit wegführenden Gase entweichen.

Ist die volle Schicht *i* aufgefüllt und getrocknet, so wird der Mannlochdeckel *l* geschlossen und dadurch werden die heißen Gase gezwungen, durch das Rohr *k* in den Bodenteil g^{I} des zweiten, oben noch offenen Kessels überzutreten und sich durch Siebboden h^{I} zu verteilen. Die Auffüllung der Kontaktmasse in diesem Kessel erfolgt in gleicher Weise wie bei dem ersten, und ebenso wird auch nach Schluß des Mannlochdeckels l^{I} der dritte Kessel gefüllt usw.

Um eine vorzeitige Abkühlung der erhitzten Gase auf dem langen Wege durch sämtliche Kessel möglichst zu verhindern, können die letzteren sowie auch die

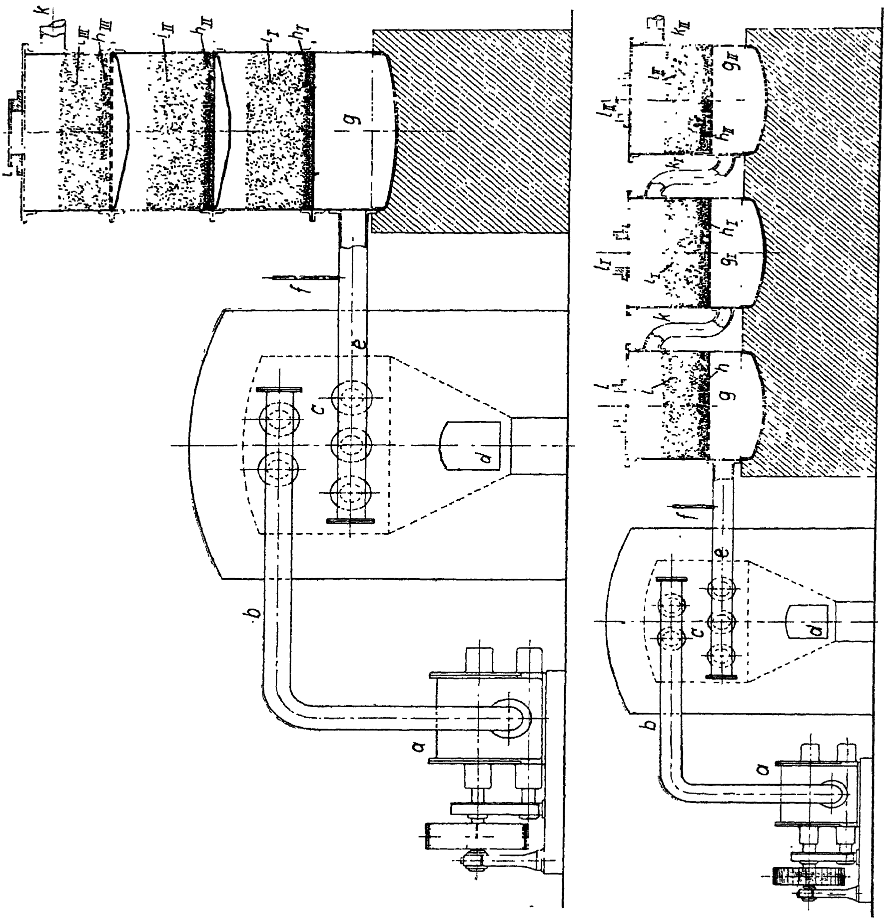


Abb. 21 und 22. Kontaktapparate nach D.R.P. 128 554.

Verbindungsrohre k k^{I} usw. mit Wärmeschutzmasse umhüllt werden, eine Vorkehrung, die auch für den nachfolgenden Kontaktprozeß von Nutzen ist.

Der letzte Rohrstutzen k^{II} wird schließlich nach erfolgter Füllung zur Weiterführung der Kontaktgase mit den SO_3-Absorptionsapparaten verbunden.

In gleicher Weise wie bei den vorbeschriebenen Salzmassen kann auch bei Anwendung breiiger oder schlammiger Massen, die fein verteilte unlösliche Stoffe, wie Ton usw., enthalten, verfahren werden. Bei diesen, die kein Kristallwasser gebunden enthalten, könnte selbst die Anwendung unerwärmter Luft genügen, doch würde unter diesen Umständen die Zeitdauer des Trockenprozesses sehr in die Länge gezogen werden.

An Stelle der Siebböden kann man auch für die Gasverteilung parallel zum Kesselboden angeordnete, mit dem Gaseintrittsstutzen verbundene Rohrschlangen benutzen, die nach unten mit zahlreichen Löchern oder offenen Rohrstutzen versehen sind, durch welche das Gas in die breiige, flüssige oder schmelzbare Masse eintritt.

Um die Porosität bzw. Blasenbildung in der Masse zu verstärken, kann man den eigentlichen Trägermaterialien solche Stoffe zusetzen, welche die Eigenschaft besitzen, sich bei der Erhitzung unter Zersetzung aufzublähen, wie z. B. Zucker, Leim usw. Die aus diesen Körpern zurückbleibende Kohle verbrennt später, sobald die Temperatur auf schwache Rotglut gesteigert wird.

Die technischen Vorteile dieses Verfahrens der Kontaktmassenherstellung bestehen in der einfachen Ausführung, der verhältnismäßig großen Porosität und demzufolge Wirksamkeit der erzielten Kontaktsubstanzen, und ferner, wenn die Ausführung in den Kontaktapparaten selbst vorgenommen wird, in dem Umstande, daß durch eine angemessene Stärke des Gasstromes die Anzahl und die Weite der sich bildenden Kanäle und Poren dem später anzuwendenden Kontaktgasstrome in einfacher Weise angepaßt werden können.

Bereits 1922 empfahl L. H. Reyerson (Am. Pat. 1 547 236) für Oxydationskatalysen Kieselsäuregel als Träger für Platin. Zu diesem Zwecke sollte zunächst mit Hilfe des Vakuums Wasserstoff von dem Gel zur Adsorption gebracht werden, worauf eine Platinsalzlösung in Berührung mit der Masse gebracht werden sollte.

Das von ihm bezüglich seiner Adsorptionseigenschaften eingehend untersuchte Kieselsäuregel, daß man durch Behandeln von Wasserglaslösungen mit Säuren und Ausscheiden aus der zunächst gewonnenen Kieselsäuresollösung erhält, hat W. A. Patrick zur Herstellung von Kontaktmassen herangezogen. Er geht dabei so vor (Am. Pat. 1 577 186), daß er Lösungen von leicht hydrolysierbaren Salzen von Schwermetallen mit einem Stoff, der mit der bei der Hydrolyse frei gewordenen Säure, unter Bildung von Gel bildenden kolloiden Lösungen unter Rühren mischte.

Das andere Mal (Am. Pat. 1 577 187) behandelt er das Kieselsäurehydrogel mit einer verdünnten Alkalilösung und sodann mit einer durch Alkali fällbaren Metallsalzlösung.

Weiterhin bringt er auf poröses Kieselsäuregel, das einen Wassergehalt von 21 Gew.-% aufweist, wenn es sich im Gleichgewicht mit Wasserdampf bei einem Partialdruck von 22 mm Quecksilber befindet, eine kolloide Lösung eines katalytischen Stoffes in Berührung und treibt alsdann das Wasser aus (Am. Pat. 1 577 188).

Mit Platin imprägniertes Kieselsäuregel (Silicagel), das Poren von solcher Größe besitzt, daß es wenigstens 21 % ihres eigenen Gewichts an Wasser absorbiert, wenn es mit Wasserdampf bei 30° C und einem Partialdruck von 22 mm Quecksilber sich im Gleichgewichtszustande befindet, soll nach

Patrick sich sehr gut zur katalytischen Schwefelsäureanhydridfabrikation eignen (Am. Pat. 1 683 694, The Silica Gel Corporation).

Die Poren von Gelen füllte Patrick (Brit. Pat. 212 034) zunächst mit einer verdünnten Alkalilösung und behandelte sie hierauf mit einer dünnen Metallsalzlösung, wusch und trocknete sie.

Patrick (Brit. Pat. 212 035) erzeugte ferner aus einem porösen Gel (Kieselsäuregel) eine Kontaktmasse, indem er die porösen Gele zunächst mit Wasser belud, dann eine kolloide Katalysatorlösung zufügte und endlich das Wasser entfernte.

E. B. Miller und G. C. Connolly (Brit. Pat. 280 939) fanden, daß man brauchbare, harte Kontaktmassen erhielt, wenn man ein Hydrogel mit einer Metallsalzlösung usw. in Berührung bringt, die durch Hitze zersetzt werden kann unter Bildung von katalytisch aktivem Material, hierauf entwässert und schließlich zwecks Zersetzung des Salzes höher erhitzt (Brit. Pat. 280 939 [Silica Gel Corporation]).

Um eine Adsorptionsgel mit Platin o. dgl. für katalytische Zwecke zu beladen, bringt die Silica Gel Corporation (M. Latshaw und W. L. Judefeind) zunächst ein mit der Imprägnierlösung reagierendes Gas (Schwefeldioxyd, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, aber nicht Wasserstoff) zur Adsorption und behandelt dann das Gel mit der Platinsalzlösung o. dgl. (Brit. Pat. 286 309). Es findet dann eine Metallabscheidung in den Poren des Gels statt.

Die fein verfilzten Fasern von Siliziumoxykarbid (Fibrox) sollen nach dem D. R. P. 354 212 (E. Weintraub) als Träger für das Platin usw. benutzt werden und dabei Kontaktmassen erhalten werden, mit deren Hilfe beim Schwefelsäurekontaktverfahren größere Geschwindigkeiten bzw. der Reaktion erreicht werden können.

Ferner schlägt Weintraub das Platin auf Fibrox in der Weise nieder, daß er letzteres mit Chlorplatinsäure und überschüssigem, gesättigten Ferrosulfat behandelt und erhitzt (Am. Pat. 1 423 978 [General Electric Co.]).

Annähernd dicht sollen die Träger sein, die Neumann (D. R. P. 188 503) für das Platin empfiehlt.

Er stellte solche z. B. dadurch her, daß er poröse Körper mit Wasserglas und sodann mit Flußsäure oder mit Bariumchlorid und Schwefelsäure behandelte. Dann wurde eine Reduktionslösung und hierauf bei höherer Temperatur eine alkalische Platinchloridlösung aufgebracht.

Ferner (D. R. P. 218 725) sollten poröse Träger erst mit einem Niederschlag versehen und sodann platiniert werden.

Mit Platin, Gold, Silber usw. überzog A. de Montlaur gemäß dem D. R. P. 267 868 Glimmerblätter, -bänder oder -platten. Diese Überzüge wurden mit Hilfe von Doppelverbindungen, von Thiosulfat mit Verbindungen der genannten Metalle, die auf Rotglut erhitzt wurden oder durch Reduzieren von Platinchlorid, Goldesquisulfid o. dgl. in Lösung in ätherischen Ölen (Öl der blauen Kamille) bei Rotglut erhalten. Bei Verwendung von Platinchloridlösungen wurde zwecks Erzeugung von geringe Mengen an Platinschwamm enthaltenden Niederschlägen alkalisches Chlorplatinat-Platinchlorür zugesetzt.

Ein aus Carborundum (Siliziumkarbid) bestehendes und mit Platin imprägniertes Diaphragma ordnete C. J. Brockbank (Carborundum Co.) in

einem Tonrohr an, durch das er Schwefeldioxyd und Sauerstoff hindurchsaugte oder drückte. Das Diaphragma wurde durch einen elektrischen Strom erhitzt (Am. Pat. 1 157 293).

Kontaktmassen, die große Wirksamkeit neben Unveränderlichkeit im Betriebe sowie Druckfestigkeit aufweisen, stellte Neuendorf dadurch her, daß er die Sulfate der Erdalkalien als Träger für das Platin benützte. Man verdampft z. B. eine Bariumchloridlösung zur Trockne, tränkt die erhaltenen porösen Salzkrusten mit Platinchlorid, trocknet sie und läßt bei hoher Erhitzung einen Strom von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf darauf einwirken, so daß Bariumsulfat entsteht. Vorzuziehen ist es, erst das Sulfat zu erzeugen und dieses dann mit dem Platinsalz zu tränken (D. R. P. 127 846).

Ebenfalls anorganische Salze, vorzugsweise das Natriumsulfat, dienten Carey, Heslop und der United Alkali Co. gemäß dem Brit. Pat. 10 351/1902 als Träger für das Platin.

Platinkontaktkörper höchster Leistungsfähigkeit für die Schwefeltrioxydherstellung will T. von Artner dadurch erzeugen, daß man die Trägerkörperchen (z. B. Magnesiumsulfat, keramische poröse Massen usw.) vor der Platinisierung mit einer Flüssigkeit (zweckmäßig Alkohol oder einer anderen leichtflüchtigen Flüssigkeit) tränkt, dann die Platinlösung aufbringt und sie schließlich trocknet. Das Trocknen erfolgt im Vakuum bei Anwendung leicht flüchtiger Flüssigkeiten unter deren Rückgewinnung (D. R. P. 440 338, Brit. Pat. 265 938).

Ferner gelang es der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik poröse und widerstandsfähige Träger für die Katalysatoren, insbesondere die katalytische Oxydation des Schwefeldioxyds dadurch zu erzeugen, daß sie Oxyde oder Hydroxyde sowie solche Salze der Alkalien, Erdalkalien, Erden oder Metalle, die eine flüchtige Säure enthalten, mit Salzen aus flüchtigen Basen und schwer- oder nichtflüchtigen Säuren trocken oder teigförmig innig mischte und bis zum Aufhören des Entweichens gas- oder dampfförmiger Produkte erhitzte (D. R. P. 131 871).

Beispiele: 1. Gleiche Gewichtsteile von Mangankarbonat und Ammoniumphosphat werden fein gepulvert und gemischt und so lange erhitzt bis Ammoniumcarbonatdampf nicht mehr entweicht.

2. 315 Gewichtsteile von kristallisiertem Kalziumchlorid werden geschmolzen, und die Schmelze wird mit 1 Gewichtsteil gepulverten Ammonsulfat bis zum gleichmäßigen Brei verrührt. Dann wird bis zum Entweichen von Ammoniumverbindungen weiter erhitzt.

Weiterhin empfahl die Badische Anilin- und Soda-Fabrik an Stelle von Asbest einen Träger für das Platin durch gegenseitige Einwirkung der folgenden innig vermischten Stoffe herzustellen (D. R. P. 133 871, Brit. Pat. 6828/1901).

Man mischt ein Oxyd oder ein Hydrat eines fixen Alkalis, eines Erdalkalis, einer Erde oder eines Metalles oder Salze dieser mit flüchtigen Säuren (Salz-, Kohlen-, Essigsäure) mit einem Salz einer flüchtigen Base (Ammoniak) und einer schweren flüchtigen Säure (Schwefel-, Phosphorsäure) und erhitzt das jeweilige Gemisch. Bei der Doppelzersetzung entweichen alsdann die Dämpfe der sich hierbei bildenden flüchtigen Salze und verleihen dem zurückbleibenden festen Salze starke Porosität.

Beispiele: 1. Gleiche Gewichtsteile Mangancarbonat und Ammoniumphosphat,

2. 315 Gewichtsteile kristallisiertes Bariumhydroxyd ($Ba[OH]_2 \cdot 8\,H_2O$) werden bis zur Entfernung des Wassers geschmolzen und nach dem Erkalten mit 88 Gewichtsteilen Ammoniumphosphat verrieben und erhitzt.

3. 1 Gewichtsteil kristallisiertes Chlorkalzium wird geschmolzen und mit 1 Teil Ammoniumsulfat gemischt.

4. 107 Gewichtsteile Eisenhydroxyd und 132 Gewichtsteile Ammoniumphosphat.

Ferner schlug die genannte Fabrik Eisen-, Kupfer- oder Chromoxyd als Träger von Platinschwarz zu verwenden vor (D. R. P. 140 353, Brit. Pat. 10 729/1901).

Zwecks Durchführung dieses Vorschlages tränkt man 145 Gewichtsteile arsenfreie Schwefelkiesabbrände nach dem Zerkleinern auf Erbsengröße und Absieb des Staubes mit 30 Gewichtsteilen einer Platinchloridlösung.

Ferner überzog C. Ellis (Ellis-Forster Co., Am. Pat. 1 314 952) Körner aus Chrom- oder Zinn- und Chromoxyd mit einem fein zerteilten Metall der Platingruppe.

Gebrannte Pyrite als Träger für Platinmohr empfahl R. Knietsch (Badische Anilin- und Soda-Fabrik; Am. Pat. 794 512).

Zu diesem Zwecke verwendete er z. B. 145 Gewichtsteile arsenfreie, staubfreie, zerkleinerte Pyritabfälle und tränkte sie mit 30 Gewichtsteilen einer Platinchloridlösung (mit 179 Platin im Liter). Dann wurde die Masse getrocknet und gegebenenfalls vor dem Gebrauch als Kontaktmasse bei der Schwefelsäureherstellung erhitzt.

Auch Metalle haben Verwendung als Träger für das Platin behufs Erzeugung von Kontaktkörpern gefunden.

Hohle Metallkörper dienten innen oder außen oder auf beiden Seiten als Träger für das elektrisch oder chemisch darauf niedergeschlagene Platin nach der Erfindung gemäß D. R. P. 188 503 (Neumann). Am besten eignen sich Metallkörper aus Gußeisen, ferner konnten auch solche aus Kupfer, Zink oder Aluminium Verwendung finden. Auch nach dem D. R. P. 225 705 dienten hohle gelochte Träger aus Metall (Gußeisen, Kupfer, Zink, Aluminium u. a.) z. B. Metallkugeln (O. Niedenführ) als Träger für Platin, das z. B. auf elektrolytischem Wege aufgebracht wird. Diese Kontaktkörper sollen infolge ihrer vorzüglichen Wärmeleitungsfähigkeit dem Kontaktraum leicht bei gleichmäßiger Temperatur zu halten gestatten.

An Stelle von Bimsstein, Aluminiumkörnern, Asbest usw. als Träger für Katalysatoren empfiehlt C. R. Downs Teilchen von metallischem Eisen, die mit einer Eisenaluminiumlegierung überzogen sind (Am. Pat. 1 636 685).

Aluminium als Träger für Katalysatoren verwendet die Barrett Company (Fr. Pat. 526 858).

Nach der Erfindung von B. E. Eldred (Commercial Research Co.) verwendet man mit Vorteil bei der Schwefeltrioxydherstellung katalytisch wirkende Körper, bestehend aus einem Kern aus einem wärmeleitenden Metall (Gold, Silber, Kupfer), der mit einer geschlossenen Schicht von Platin überzogen ist (Am. Pat. 1 043 580).

c) Metalle (außer Platin).

Titan im Gemisch mit anderen Metallen schlug F. Lehmann auf chemischem, elektrolytischem oder mechanischem Wege auf die Kontaktträger nieder (D. R. P. 255 071).

Eisen und Titan mußten die Kontakte enthalten, mittels deren Farup Gemische von Schwefeldioxyd und Sauerstoff katalysierte. Zu ihrer Herstellung mischte er fein zermahlenen Ilmenit oder ein anderes titanhaltiges Eisenerz mit 1—2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure. Bei der Erhitzung schwillt das Gemisch an und gibt beim Erstarren eine poröse Masse. Zum Schluß wird zwecks Entfernung der Schwefelsäure die Erhitzung auf 700 bis 900° C gesteigert (D. R. P. 263 392; Fr. Pat. 454 893, Brit. Pat. 5079/1913; N. Pat. 22 895).

Nach dem Oe. Pat. 68 190 (A. Classen) werden Eisenlegierungen (Molybdäneisen mit 50 % Molybdän) als Kontaktkörper bei der Herstellung von Schwefeltrioxyd benutzt.

Poröse Metalle, die man nach dem Verfahren von H. J. Hannover (Brit. Pat. 25 702/1911) durch Erhitzen von Legierungen etwas über den Schmelzpunkt des leichter schmelzbaren Metalles und Austreiben des geschmolzenen Teiles durch Druck, Saugen, Stoß, Schütteln oder Zentrifugieren erhält, sind nach E. W. Anderson (Fr. Pat. 457 569) als Katalysatoren bei der Schwefelsäureanhydridherstellung geeignet.

A. B. Lamb (Fr. Pat. 576 680) setzt dem Kontaktstoff zwei Elemente oder Oxyde zu, von denen das eine elektropositiv, das andere elektronegativ ist und basisch und sauer ist. Z. B. fügt man Eisen oder Eisenoxyd, Cer-, Kalium- oder Natriumoxyd und Silizium- oder Aluminiumoxyd bei und reduziert unterhalb 600° C.

d) Eisenoxyd u. dgl.

Eisenoxyd enthaltenden tonigen Sand benutzte Blondeau als Kontaktmittel für die Schwefelsäureerzeugung aus Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf in glühenden Porzellanrohren[1]).

Kiesabbrände an Stelle von Eisenoxyd als solchem führen in durch die Hitze der Gase erhitzten Öfen oder Schächten bei dunkler Rotglut Schwefelkies-Röstgase in Schwefeltrioxyd über (Robb., Brit. Pat. 731/1853 und 788/1853).

Auch Manganoxyd und andere Stoffe, die nach grobem Zerpulvern mittels Ton oder Kohlklein zu Ziegeln geformt werden, dienten zur Schwefelsäuretrioxydbildung.

Nach Versuchen von G. Lunge und F. Salathe[2]) findet eine erhebliche Vermehrung des Schwefeltrioxyds in den Röstgasen statt, wenn man die Gase durch eine rotglühende Kiesabbrandschicht (Eisenoxyd) hindurchleitet.

Der Verein Chemischer Fabriken in Mannheim hat sich die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Schwefeldioxyd und Luft mittels

1) Comptes rendus de l'Acad. des sciences **29** [1849] 405.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1824; Chem. Ztg. 1883, 29 und Z. f. angew. Chem. 1900, 80.

rotglühenden Eisenoxyds schützen lassen (D. R. P. 107 995; Brit. Pat. 17 266/1898; Oe. Pat. 484; Fr. Pat. 280 393; Belg. Pat. 137 510 und Am. Pat. 681 698. Dieses Verfahren ist ebenfalls in großem Maßstabe im In- und Auslande durchgeführt worden.

Durchgeführt wird das durch das D. R. P. 107 995 geschützte Verfahren in dem aus folgendem ersichtlichen Röstofen.

Die Röstgase werden in den Rösträumen a^1 a^2 a^3 a^4 (Abb. 23) erzeugt. b stellt die abröstende Kiesschicht dar.

Sämtliche Verschlüsse der Arbeitsöffnungen werden durch Schrauben und Bügelverschluß mit Asbestpappe gedichtet und gegen gehobelte Flächen angepreßt. Der Verschluß ist durch c angedeutet.

Die zum Abrösten des Kieses nötige Luft tritt bei d^1 d^2 in einen Trockenturm e^1 e^2 und wird, nachdem sie den Turm passiert hat, durch Rohrleitungen $f^1 f^2 f^3 f^4$ unter die Rösträume geleitet. Eine weitere Rohrleitung f^5 f^6 führt in den Raum unter dem Umsetzungsschacht, um auch in diesen, wenn dies für nötig befunden werden sollte, getrocknete Luft einleiten zu können.

In ähnlicher Weise läßt sich auch eine vermehrte Luftzufuhr oberhalb der brennenden Kiesschicht bewerkstelligen.

Die Röstgase aus a^1 a^2 a^3 a^4 treten in den Schacht g^1, g^2, der mit Kiesabbrand gefüllt ist und von der Hitze der Röstgase auf Rotglut gehalten wird. Beim Durchstreichen dieses Raumes vollzieht sich die Umsetzung von schwefliger Säure in Schwefelsäureanhydrid.

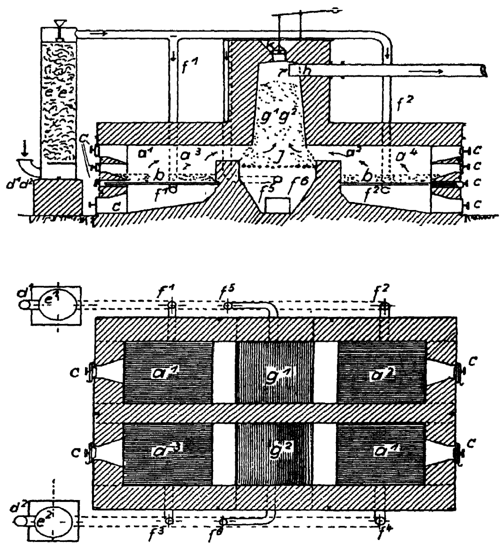


Abb. 23. Kontaktofen zur Herstellung von Schwefelsäure nach D.R.P. 107995.

Die umgesetzten Röstgase werden durch Rohrleitung h nach der Kondensationsanlage geführt, in der das gebildete Schwefelsäureanhydrid durch konzentrierte Schwefelsäure aufgenommen wird.

Der ganze Ofen ist mit Eisen gepanzert, damit der Zutritt der äußeren Luft durch das Mauerwerk verhindert wird.

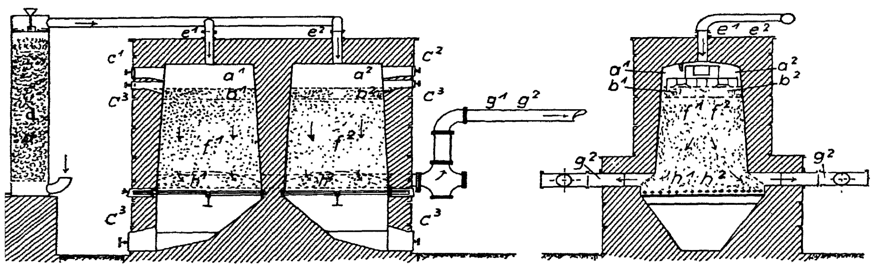
Durch die Einlaßvorrichtung k wird frische Kontaktsubstanz zugeführt, durch den Drehrost j wird die abgenutzte entfernt.

Zum Zwecke weiterer Verdünnung der aufeinander zur Reaktion gelangenden Gase durch Luft kann man Öffnungen in entsprechender Anzahl in dem Abröst- oder Reaktionsraum anbringen.

Die Luft passiert zweckmäßig vor dem Eintritt in den Apparat einen Vorwärmer.

In der Abb. 24 ist eine Form der Ausführung des Ofens dargestellt, bei der der Umsetzungsraum unter der abröstenden Schicht gelagert ist und von den Röstgasen von oben nach unten durchstrichen wird.

a^1 und a^2 ist der Röstraum, b^1 und b^2 sind die abröstenden Schichten in diesem, c^1 und c^2 die luftdicht verschließbaren Beschickungsöffnungen, c^3 die übrigen Arbeitsöffnungen, ebenfalls luftdicht verschließbar. Die abröstende Kiesschicht brennt bei dieser Form der Ausführung von oben nach unten.



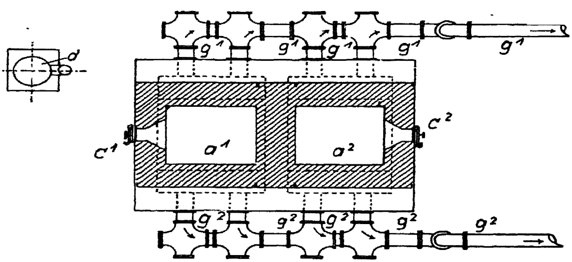


Abb. 24. Kontaktofen zur Herstellung von Schwefelsäure nach D. R. P. 107 995.

Die zum Abrösten und zur Verdünnung der Gase nötige Luft wird, nachdem sie den Trockenapparat d passiert hat, durch Rohrleitung e^1 und e^2 dem Ofen zugeführt. Die in der Röstschicht b^1 und b^2 erzeugten Röstgase durchstreichen die Abbrandschicht f^1 und f^2, in der sich die Umsetzung vollzieht, und werden durch Rohrleitungen g^1 und g^2 nach der Kondensationsanlage geleitet.

In dem Maße, als durch die Beschickungsöffnungen c^1 und c^2 frischer Kies zugeführt wird, wird durch den Drehrost h^1 und h^2 ausgenutzter Abbrand entfernt. D. R. P. 108 445 (Brit. Pat. 1859/1899, Oe. Pat. 2159; Fr. Pat. 285 459; Belg. Pat. 140 696 und Am. Pat. 670 559 [Hasenbach]).

Ferner ist hier auf das D. R. P. 108 446 (Brit. Pat. 31 885/1899; Oe. Pat. 483; Fr. Pat. 280 393; Belg. Pat. 140 695) der genannten Firma hinzuweisen.

Lunge und Pollitt haben gefunden, daß arsenhaltiges Eisenoxyd sich besser als reines Eisenoxyd zur katalytischen Herstellung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff eignet. Diese Erkenntnis liegt dem D. R. P. 154 084 (Brit. Pat. 17 034/1900; Oe. Pat. 2519; Fr. Pat. 280 393 und Belg. Pat. 137 510 [Am. Pat. 758 444, Lunge und Pollitt]) des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim zugrunde.

Um dieses Verfahren durchzuführen, wird der Kontaktraum von oben mit einer Masse (Eisenoxyd) beschickt, die bereits von Haus aus bis zu einem gewissen Grade arsenhaltig ist. Steht derartige Eisenoxydmasse nicht ohne weiteres nicht zur Verfügung, so wird sie mit arseniger Säure oder Arsensäure versetzt.

Mit Eisenoxyd als Katalysator wird nur ein Umsatz von 60—66% erreicht.

Wie Lunge und Pollitt[1]) feststellten, hat die Verdünnung der Gase bis 2 Vol.-% SO_2 einen merkbar schädlichen Einfluß bei Anwendung von Eisenoxyd nicht. Wichtig ist, daß die Gase und die Kontaktstoffe trocken sind und die günstigste physikalische Beschaffenheit aufweisen. Die Gegenwart von Kupferoxyd und Arsen ist günstig, und die Optimaltemperatur bei 600 bis 620° C.

Lunge und Pollit[2]) haben weiterhin über die Herstellung von Schwefelsäureanhydrid auf katalytischem Wege mittels Eisenoxyd berichtet.

Zum Teil andere Erfahrungen machten Lunge und Reinhardt[3]) sowie Berl[4]).

Auch schlug Blackmore (Am. Pat. 686 021) vor, Schwefeldampf enthaltendes heißes Schwefeldioxyd zwecks Oxydation des Schwefels und des Dioxyds ohne besondere Zumischung von Sauerstoff über Eisenoxyd zu leiten.

Der Genannte regenerierte ferner das Eisenoxyd, das der Einwirkung von Schwefeldioxyd ausgesetzt war, durch Behandeln mit Sauerstoff bei gesteigerter Temperatur (Am. Pat. 682 022).

In einem Konverter, der mit Schwefelerz (Schwefelkies) beschickt war und in dem nur soviel des Erzes verbrannt wurde, um die zur Erzeugung des Schwefeltrioxyds und von Eisenoxyd erforderliche Temperatur zu erhalten, brachte H. H. Frosch die Gase von Erzröstöfen mit dem Eisenoxyd in Berührung (Am. Pat. 664 630).

Ebenfalls fein zerteiltes Eisenoxyd (durch Abröstung von Pyrit in fein gemahlenem Zustande in einem rotierenden auf 700—800° C erhitzten Kiesbrenner erhalten) vermittelt nach dem Verfahren gemäß Am. Pat. 988 640 (Mc Fetridge) die Oxydation des Schwefeldioxyds.

Die Brikettierung von Eisenoxyd (Kiesabbrände) für ihre Verwendung als Schwefeltrioxydkatalysatoren nahm T. J. Wrampelmeyer (Am.Pat. 948 947) vor, indem er die Abbrände mit Schwefelsäure anfeuchtete, die dadurch er-

1) Z. f. angew. Chem. 1902, 1105 ff.
2) Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 79—83.
3) Z. f. angew. Chem. 1901, 1041 ff.
4) Z. f. angew. Chem. 1905, 254 und Z. f. anorg. Chem. **44**, 267—299.

zeugten plastischen Massen in Formen formte, erhitzte (um Wasser und die Schwefelsäure auszutreiben) und sodann zu Stücken zerbrach.

Gemäß dem D. R. P. 139 554 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning Am. Pat. 700 512 C. Krauss und R. Müller von Borneck) werden mit Ferrosulfat imprägnierte Kiesabbrände mit Röstgasen zunächst bei niedriger Temperatur (300—400° C) zwecks Bindung von Schwefeldioxyd an die Abbrände und hierauf zwecks Wiederabgabe des gebundenen Schwefeldioxyds in Form von Trioxyd und Bildung weiterer Mengen von Schwefeltrioxyd durch Kontaktwirkung unter gleichzeitiger Verbrennung des in den Abbränden noch vorhandenen Schwefels in Berührung gebracht. Zu diesem Zwecke führt man die heißen, unreinen Kiesofengase den Abbränden kontinuierlich entgegen.

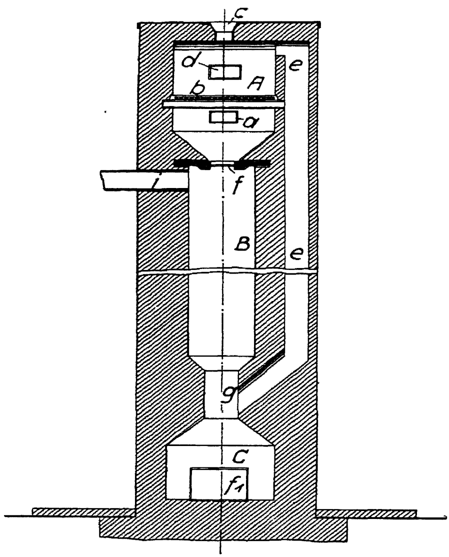


Abb. 25.
Schwefelsäurekontaktofen nach D. R. P. 163 835.

H. Hilbert und die Bayerische Akt.-Ges. für Chemische und Landwirtschaftlich-Chemische Fabrikate führen die katalytische Herstellung von Schwefelsäureanhydrid gemäß D. R. P. 163 835 und 179 588 in der folgenden Vorrichtung durch.

Der obere Teil ist ein Pyritofen oder Brenner gebräuchlicher Art *A* (vgl. Abb. 25) mit Öffnung *a* für den Luftzutritt, Rost *b*, Chargieröffnung *c*, Arbeitstür *d* und Abzugskanal *e*. Unter diesem Röstofen bzw. unter dem unterm Rost befindlichen Raum ist ein Schacht oder ein schachtartiger Raum *B* angeordnet, welcher von dem Raum unterhalb des Rostes durch einen Schieber *f* getrennt ist. Anstatt des Schiebers können natürlich auch andere Verschlußorgane, Ventile, Klappen od. dgl. Anwendung finden. Auch können zwecks Erzielung eines besseren Abschlusses mehrere solcher Abschlußorgane übereinander angeordnet sein. Der Schacht *B* ist an seinem unteren Ende etwas verengt, und unterhalb dieser verengten Stelle erweitert sich der Schacht wieder zu einem größeren Raum *C*, in welchem sich die abgerösteten Kiese ansammeln und aus dem sie durch eine luftdicht schließende Tür f^1 herausgenommen werden können. Der Schacht *B* ist an seinem oberen Ende, zweckmäßig dicht unter dem Schieber *f*, an einen Kanal *i* angeschlossen, durch welchen das in dem Kontaktraum *B* gebildete Schwefelsäureanhydrid bzw. die Schwefelsäuredämpfe abgeführt werden.

Mit der beschriebenen Vorrichtung wird in folgender Weise gearbeitet:

Nachdem der Kontaktraum bzw. der Schacht *B* mit frischen Schwefelkiesabbränden und der Röstofen mit frischem Kies beschickt worden ist, wird der Kies unter Zuführung von Luft entzündet. Die gebildete schweflige Säure, welche mit überschüssiger Luft gemischt aus dem Röstofen entweicht, wird durch den Kanal *e* in den Schacht *B* geleitet, in welchen sie an der verengten Stelle bei *g* eintritt. Da diese Stelle sich am unteren Ende des eigentlichen Kontaktraumes bzw. Schachtes *B* befindet, so wird dieser Raum von den Gasen, welche erhebliche Wärmemengen mit sich führen, von unten nach oben durchzogen. Die Gase geben zunächst diese Wärme an das im unteren Teile des Schachtes befindliche Oxyd ab und erhitzen dieses. Die in dem Schachte *B* herrschende Temperatur ist naturgemäß an der Eintrittsstelle am größten und nimmt mit steigender Entfernung ab, so daß die Gase auf diese Weise stets an einer gewissen Stelle des Schachtes eine für die Reaktion günstigte Temperaturzone in dem Kontaktraum vorfinden. Geht der Röstofen heiß, so wird diese Zone etwas weiter oben liegen als bei kälterem Gange. Besondere Aufmerksamkeit bezüglich der Einhaltung einer bestimmten Temperatur ist demnach bei Benutzung des beschriebenen Apparates nicht nötig. Das als Kontaktmasse dienende, durch das Abrösten des Schwefelkieses entstandene Eisenoxyd bewegt sich in dem Schachte in dem Maße nach abwärts, wie das Material am unteren Ende aus dem erweiterten Raum *C* abgezogen wird. Die Kontaktsubstanz durchwandert also den Kontaktraum bzw. den Schacht *B* in entgegengesetzter Richtung zu dem Röstgase.

Bei genügender Höhe des Schachtes *B* ist die Vereinigung zwischen der schwefligen Säure und dem Sauerstoff der Luft beendet, sobald die Gase die Abbrändeschicht passiert haben. Die durch den Kanal *i* entweichenden Gase enthalten alsdann keine schweflige Säure mehr.

Die Gewinnung der erhaltenen Schwefelsäure, Gase und Dämpfe geschieht in besonderen Absorptionsapparaten oder gewöhnlichen Bleikammern.

Die Vorrichtung kann natürlich auch von der auf der Zeichnung dargestellten Art abweichend konstruiert werden. So kann im besonderen die Konstruktion des zum Abrösten des Schwefelkieses dienenden Brenners sehr verschiedenartig sein. Daß das obere Abschlußorgan für den Schacht *B* sehr verschiedener Art sein kann, ist bereits gesagt worden; auch der untere Teil des Schachtes kann anders konstruiert und mit beliebigen Abschlußorganen bzw. Vorrichtungen zum Abziehen der Rückstände ausgerüstet sein.

Anstatt die Rückstände durch eine luftdicht schließende Tür f^1 aus dem Sammelraum *C* zu entnehmen, könnte man diesen auch nach unten trichterförmig verengen und dort einen Schieber od. dgl. zum Abziehen des Materials anordnen. Um den Zutritt von kalter Luft beim Abziehen zu verhindern, könnte man auch mit Vorteil zwei in einem gewissen Abstande übereinander befindliche Schieber oder Klappen anwenden.

Bei langgestreckten Röstöfen könnte man unter dem Röstraum mehrere Schächte *B* nebeneinander anordnen.

Auch K. Kudoh (D. R. P. 440 621; Oe. Pat. 107 838; Schweiz. Pat. 121 337; Fr. Pat. 604 636) hat Schwefelkiesabbrände bei der Herstellung von Schwefelsäureanhydrid als Kontaktstoff verwendet.

Nach Richard Forster & Co. (D. R. P. 373 446) gelangen die Kiesabbrände direkt aus dem Mehretagenofen (Röstofen) in einen Kontaktraum, in dem sie auf Rost- oder Siebflächen bzw. zwischen jalousieartige Wände od. dgl. gelagert werden.

Das Erz (Pyrit) geht in der gewöhnlichen Weise von der obersten zur untersten Herdsohle. Diese Arbeitsweise, die eine Erhöhung der quantitativen und pualitativen Ofenleistung bezweckt, schließt indessen einen weiteren, Effekt ein, indem nämlich Gas und Erzabbrand in einer für die katalytische Einwirkung geeigneten Temperatur gleichzeitig erhalten werden und somit ohne weiteres und in sonst bekannter Weise zur Reaktion miteinander gebracht werden können.

Zur praktischen Verwertung dieser Erkenntnis ist es lediglich nötig, die aus der untersten Ofenabteilung austretenden glühenden Abbrände in einen unmittelbar an den Ofen anschließenden Reaktionsraum einfallen zu lassen, wo sie sich zunächst in einer Schicht von hinreichender Dicke auf einem Rost o. dgl. ausbreiten, In den gleichen Raum und gleichzeitig treten die von der obersten und untersten Ofenetage kommenden heißen Röstgase und werden etwa unterhalb des Rostes von einem Exhaustor abgesaugt, nachdem sie somit die über dem Rost lagernde glühende Abbrandmasse durchströmt haben und hierbei teilweise katalysiert worden sind. Der Stauraum für die Abbrandmasse kann natürlich auch an Stelle eines horizontalen Rostes z. B. vertikale, jalousieartige Wände als Begrenzung besitzen oder durch Bildung von Schüttkegeln den Austritt für das Gas ermöglichen; ferner kann selbstverständlich auch das Gas von unten nach oben durch die Abbrandschicht hindurchgeführt und an Stelle der Saugwirkung eines Exhaustors u. dgl. auch Druckwirkung angewendet werden. Durch eine über dem Roste angeordnete Fördervorrichtung wird in gleichem Maße Abbrand aus dem Stauraum abgezogen, wie der vom Ofen zugebracht wird.

In Brikettform erzeugten O. H. Volpy und O. D. Lucas wirksame Kontaktmassen (Brit. Pat. 5847/1914; Fr. Pat. 575 599, V. L. Oil Processes Ltd.). Zu diesem Zwecke wurden z. B.

Rotes Eisenoxyd	35	Teile
Mangankarbonat	27	,,
Kohle	3	,,
Aluminium	5	,,
Eisenoxyduloxalat	30	,,
	100	Teile

gemischt, erhitzt und gesintert, worauf das metallhaltige Gemisch (gegebenenfalls mit neuem Bindemittel) brikettiert wurde.

Der Verwendung von hydratisches Eisenoxyd enthaltenden Mineralien (Erzen) wie Raseneisenstein steht die Schwierigkeit entgegen, daß diese Stoffe leicht zerbröckeln, was bereits beim Einfüllen der Kontaktstoffe in die Kontaktrohre eintritt und eine Verstopfung dieser zur Folge hat.

Diesem Übelstande haben H. Fritzweiler, C. Stuer und die Chemische Fabrik Rhenania dadurch abzuhelfen gewußt, daß sie derartige

Stoffe (Raseneisenstein, Bauxit od. dgl.) zu Formstücken von großer Festigkeit zusammenpreßten. Hierbei wurde festgestellt, daß bereits geringer Druck (Handpreßmaschinen) hinreicht, diese Erze od. dgl. in feste Stücke überzuführen.

Auch nach Austreiben des Hydratwassers durch Glühen oder nach Reduktion des hydratischen Eisenoxyds zu Eisen verlieren diese Massen ihre Festigkeit nicht vollkommen.

Zweckmäßig befreit man die Erze vor dem Pressen durch gelindes Erhitzen vom anhaftenden Wasser.

Andere (Eisen-)Erze wie Roteisenstein zeigen die genannte Eigenschaft nicht (Schweiz. Pat. 76 557, 91 208 und 91 856).

Die Genannten haben auch die Rückstände von der Bauxitaufschließung in dieser Weise auf Kontaktmassen verarbeitet (Schweiz. Pat. 92 575).

Bei der Verwendung von Eisenoxyd und darauffolgendem Platin empfahl der Verein Chemischer Fabriken in Mannheim die Zwischenschaltung einer Filtriervorrichtung zwischen die beiden Kontakte zum Zwecke des Schutzes des Platinkontaktes (D. R. P. 136 134; Oe. Pat. 10 510, A. Clemm; Brit. Pat. 24 748/1899).

Die Imprägnierung von Gelen (Kieselsäuregel), die mikroskopische und ultramikroskopische Poren enthalten, mit katalytisch wirkenden Stoffen (Eisenoxydhydrat) will H. N. Holmes in der Weise durchführen, daß er in das Gel eine lösliche Substanz (Eisenchlorid, Platin) und ein lösliches Gas (Ammoniak) oder ein Gemisch von einen bestimmten Niederschlag od. dgl. bei erhöhter Temperatur gebenden Stoffen (Platinchlorid und Formaldehydlösung) nacheinander einführt und dann durch Wasser (Anfeuchtung) oder Erhitzung die zur Bildung des Katalysators (Eisenhydroxyd) führende Reaktion herbeiführt (Am. Pat. 1 739 306 und 1 739 307).

Manchot und Wilhelms[1]) kamen auf Grund von Versuchen, die sie allerdings nur für nasse Reaktionen anstellten, zu der Annahme, daß sich die katalytische Wirkung der Eisensalze mit der intermediären Bildung eines Eisenperoxyds (FeO_2) möglicherweise erklären lasse.

Nach einer Erklärung Lunges[2]) verläuft die Schwefeltrioxydbildung unter Zuhilfenahme von Eisenoxyd unter Auftreten folgender Reaktionen:

$$3\,Fe_2O_3 + SO_2 = 2\,Fe_3O_4 + SO_3$$
$$2\,Fe_3O_4 + O = 3\,Fe_2O_3$$
$$Fe_2O_3 + 3\,SO_2 + 3\,O = Fe_2(SO_4)_3$$
$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3.$$

Dieser Erklärung pflichtete Keppeler[3]) bei.

Eisenoxyd in gesinterter oder poröser Klumpenform verwendet S. Robson (Brit. Pat. 320 930) zur Schwefeldioxydoxydation. Erhöht kann die Wirkung dieser Kontaktmassen durch die Anwesenheit von Chrom-, Vanadin-, Mangan-, Zink- od. dgl. Verbindungen werden, wie solche auch in Eisenerzen bereits vorkommen.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1901, 2479.

2) Z. f. angew. Chem. 1902, 149.

3) Z. f. angew. Chem. 1902, 809; vgl. hierzu auch die Diss. von d'Ans, Kiel 1905, Z. f. phys. Chem. **62**, 89—118 und Z. f. angew. Chem. 1908, 532ff. und 577ff.

Nach B. Neumann beruht die katalytische Wirkung des Eisenoxyds auf einem Valenzwechsel des Eisens:

FeO setzt sich mit SO_2 zu $FeO \cdot F_2O_3$ und SO_3 um, Fe_3O_4 ($Fe \cdot O + Fe_2O_3$) reagiert mit SO_2 und Sauerstoff, Ferrosulfat ($FeSO_4$), Fe_2O_3 und SO_2 und Ferrosulfat wird wieder zu $Fe_2O_3 \cdot SO_3$ und SO_2 zersetzt.

Ähnlich ist der Verlauf der Vanadinkatalyse und beruht auf dem Valenzwechsel V_2O_5 — V_2O_4, analog sollen die Verhältnisse beim Titandioxyd liegen.

Die Aktivatoren beschleunigen nach seiner Ansicht die Valenzwechsel[1]).

Eisenperoxyd als Katalysator bei Herstellung von Schwefelsäure erwähnten A. M. G. Sebillot und L. Mauclaire in dem Brit. Pat. 2192/1909 neben Asbestfasern, Bimsstein, porösen grit-stone, Quartzoseabfällen.

Schließlich empfahlen K. Albert und H. Schulz als Katalysatoren bei dem Kontaktschwefelsäureverfahren die chemischen Verbindungen des Eisensuperoxyds mit den Erdalkalioxyden[2]) anzuwenden. Das Optimum der Ausbeute (94 % des Schwefeldioxyds) liegt bei 450—550° C. Diese Kontaktmassen zeichnen sich vor den Eisenoxydmassen durch geringe Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit aus (D. R. P. 238 371; Am. Pat. 1 018 402).

Einen Bericht über die Verwendung von Eisenkatalysatoren und deren Verstärkung durch gewisse Zusätze hat A. T. Larson[3]) gegeben.

e) Matalloxyde (allgemein).

Thornthwaite benutzte zur Schwefeltrioxydherstellung Eisen- und Chromoxyd als Katalysatoren (Brit. Pat. 188/1854).

In kleine Stücke zerbrochenes und auf Rotglut erhitztes Eisen-, Kupfer-, Chrom- und Manganoxyd empfahl Truemans als Kontaktstoffe bei der Oxydation des Schwefeldioxyds zu verwenden (Brit. Pat. 982/1854).

Rohre mit einem Gemisch von Kupfer- und Chromoxyd füllten A. E. Schmersahl und J. A. Bouck gemäß dem Brit. Pat. 183/1855, um einen Kontakt für das Schwefeldioxyd zu erhalten.

Gelinde geglühtes Eisen-, Chrom- oder Kupferoxyd bzw. zusammengefälltes Chrom- und Kupferoxyd dienten Wöhler und Mahla[4]) zur Erzeugung von dichten Nebeln aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

Auf Grund dieser Erkenntnis wurden Versuche an verschiedenen Orten, z. B. in den Hütten von Oker, allerdings ohne wirtschaftlichen Erfolg, durchgeführt[5]).

Winkler hat Oxyde des Eisens, Chroms, Mangans, Kobalts und Kupfers auf lockere, poröse Körper als Unterlage zur Ablagerung gebracht (D. R. P. 4566 [1878]). Es kamen hierbei Bimsstein und Asbest sowie andere feuerbeständige Körper als Träger in Betracht.

Er imprägnierte z. B. Asbest mit Chromoxyd, indem er ihn mit Quecksilberoxydnitrat tränkte, trocknete, mit Ammoniumchromat behandelte und schließlich gelinde glühte.

1) Z. f. Elektrochem. **35**, 42—51.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42** [1900] 4279.
3) Ind. and Eng. Chem. **16** [1924] 1002—1004.
4) Ann. Chem. Pharm. **81**, 255.
5) Knocke, Wagners Jahresber. 1859, 144.

Auch erhielt er durch gelindes Glühen von mit ammonikalischer Kupferkarbonatlösung getränktem Asbest auf letzterem festhaftendes Kupferoxyd.

Ferner imprägnierte er Asbest mit einer Manganchlorürlösung (Kobaltchlorürlösung usw.) und brachte ihn nach dem Trocknen alsdann in warme Chlorkalklösung od. dgl. ein und glühte ihn nach dem Trocknen und Auswaschen.

Die so erhaltenen Kontaktstoffe sind von gleichmäßiger Beschaffenheit und weisen große Oberflächen auf.

Eine Formung der als Kontaktsubstanz zu verwendenden Metalloxyde (Eisen-, Kupfer- oder Chromoxyd) mit 10% Ton zu Briketts und eine Erhitzung der letzteren auf einem Rost (in einem Schachte), unter dem auf einem zweiten Rost befindlicher Koks, Anthrazit oder Holzkohle (von Wasserstoff freie) verbrannt wurden, oder durch Generatorgase nahm Briegleb (D. P. R. 121 906; Brit. Pat. 11 792/1901) vor.

Wie E. J. Russell und N. Smith[1]) feststellten, führen Metalloxyde wie Mangandioxyd, Bleidioxyd, Eisenoxyd, Chromoxyde und deren Hydroxyde eine Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff selbst bei gewöhnlicher Temperatur bis zu einem gewissen Grade herbei, der von der dargebotenen Kontaktfläche und der Beschaffenheit der Kontaktoberfläche abhängt. Er ist am niedrigsten bei Verwendung frisch gefällter, noch nicht getrockneter Metalloxyde und erhöht sich, wenn letztere mäßig erwärmt oder lange Zeit bis zum Trocknen aufbewahrt werden.

So führt Mangandioxyd nur 20% des zu verarbeitenden Schwefeldioxyds in das Trioxyd über. Nach Trocknung der Stoffe durch Phosphorsäureanhydrid wird eine Bildung von Trioxyd nicht herbeigeführt.

Gemenge von Eisenoxyd mit Barium- oder Strontiumoxyd, die beim Erhitzen im Sauerstoff (Luft) in Verbindungen von Eisenperoxyd und Erdalkalien übergehen, sollen nach Albert und Schulz (D. R. P. 238 371; Am. Pat. 1 018 402) am besten bei Temperaturen von 450—550° C hervorragende Ausbeuten an Schwefeltrioxyd beim Kontaktverfahren liefern. Auch sollen diese Kontaktstoffe gegen Feuchtigkeit beständiger als das Eisenoxyd sein.

Die Erklärung von Wöhler und Mahla betreffend die katalytische Wirkung von Kupfer- und Eisenoxyd ging dahin, daß diese nach erfolgter Reduktion zu dem Oxydul durch das Schwefeldioxyd (unter Bildung von Schwefelsäure) nicht mehr auftritt.

Chromoxyd erleidet in Abwesenheit von Sauerstoff durch das Schwefeldioxyd in der Hitze keine Veränderung, es tritt daher bei diesem die Bildung von Schwefelsäure nicht auf.

Ferner fanden die Genannten[2]), daß ein Gemisch von Chrom- und Kupferoxyd besser als ersteres Oxyd allein wirkt.

Weiterhin betrifft das D. R. P. 142 410 (Oe. Pat. 10 511; Fr. Pat. 295 238; Belg. Pat. 155 501; Brit. Pat. 4610/1901, A. Clemm) des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim die Verwendung von Kupfer-, Chrom- und Manganoxyd als Kontaktstoffe bzw. Filtermittel für die heißen Röstgase.

1) Journ. Chem. Soc. **77** [1900] 340.
2) Liebigs Ann. d. Chem. **81** [1852] 255.

Chromsäure, Kupferoxyd, das Gemisch beider, Kupferoxydul- und -oxydchromat, Ferrioxyd, Aluminiumoxyd, Ceroxyd, Silizium- und Titanoxyd untersuchten L. Wöhler, W. Plüddemann und P. Wöhler als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxydherstellung bei Temperaturen bis 900° C[1]).

Nach dem Am. Pat. 1 007 516 (J. W. Beckman [American Cyanamide Co.]) erhält man einen brauchbaren Katalysator für die Schwefeltrioxydgewinnung durch Mischen von gepulverter Kieselsäure und Kupferoxyd mit körniger Tonerde (Aluminiumoxyd) und Erhitzen des Gemisches bis über den Schmelzpunkt des Kupfers (1200° C).

Sodann verwendete K. Hahn (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) sehr geringe Mengen an Eisenoxyd, Abbrände, Vanadinverbindungen usw. ($^1/_{10}$—$^1/_{20}$ der bis dahin üblichen Mengen) als Katalysatoren bei der Schwefeldioydoxydation (D. R. P. 434 911).

Patrick stellt Kontaktmassen in der Weise her, daß er Gemische von Wasserglas- mit Eisenchloridlösungen zur Abscheidung eines Gemenges von Kieselsäure und Eisenoxyd bringt. Auch mehrere Katalysatoren lassen sich in dieser Weise mit Kieselsäure vereinigen.

Gele führte W. A. Patrick in der Weise in für die katalytische Schwefeltrioxydherstellung geeignete Kontaktstoffe über, daß er Lösungen leicht hydrolysierbarer Schwermetallsalze und einen Stoff, der mit der bei der Hydrolyse frei werdenden Säure reagiert, verrührt, wobei eine kolloide Lösung entsteht, die beim Stehen ein Hydrogel absetzen läßt.

Man mischt danach also eine Wasserglaslösung mit einer Eisenchloridlösung und erhält schließlich ein Gemisch von Kieselsäure und Eisenoxyd nach dem Trocknen des abgeschiedenen Hydrogels im heißen Luftstrom (Am. Pat. 1 577 186).

In ähnlicher Weise erhält man ein Thoriumoxyd enthaltendes Gel. Auch kann man Gele folgender Zusammensetzung erzeugen:

Eisenoxyd — Kupferoxyd — Kieselsäure,
Eisenoxyd — Magnesiumoxyd — Kieselsäure,
Eisenoxyd — Cadmiumoxyd — Kieselsäure,
Eisenoxyd — Zinkoxyd — Kieselsäure,
Eisenoxyd — Manganoxyd — Kieselsäure,
Aluminiumoxyd — Kupferoxyd — Kieselsäure.

Nach Versuchen W. Plüddemanns[2]) nehmen die Ausbeutekurven bei Verwendung von Aluminium-, Cer-, Thorium-, Silizium- und Titanoxyd in Abhängigkeit von der Temperatur gegenüber der Benutzung von Eisenoxyd einen analogen Verlauf. Einen großen Einfluß auf die Kontaktwirkung der genannten Katalysatoren übt das Sintern der Oberfläche aus. Das Verhalten der Katalysatoren im Kontaktprozeß läßt sich durch die Annahme der Zwischenbildung einer festen Lösung von Gas oder chemischen Bindung hinreichend erklären.

Nach dem Brit. Pat. 12 981/1913 haben Dewar und Liebermann Gemische von hydratischen oder wasserfreien Oxyden oder Karbonaten von

1) Z. f. phys. Chem. **62**, 641—677.

2) Diss. Beitrag zur Kenntnis des Schwefelsäurekontaktprozesses, Karlsruhe [Berlin] 1907.

zwei oder mehr katalytisch wirkenden Metallen (Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen) oder Gemische der Oxyde dieser Metalle mit Platin, Palladium oder Silber bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (70° C) mit Wasserstoff reduziert zwecks Herstellung von Kontaktstoffen.

Mit Wasserstoff behandeltes Nickelsilikat, also Gemischen von Nickel und Silizium, hat Sulzberger (Am. Pat. 1 143 332) als Kontaktstoff benutzt.

Oxyde der Tantalgruppe, die man durch den elektrischen Strom in Schwammform überführte, haben Bouhard und Loya als Katalysatoren für den Schwefelsäurekontaktprozeß in Vorschlag gebracht (Fr. Pat. 321 573).

H. Briegleb (D. R. P. 121 906) führte die katalytische Oxydation des Schwefeldioxyds in der Weise durch, daß er als Kontaktkörper mit dem Katalysator überzogene Körper anwendete und ihre Erhitzung durch Verbrennen von wasserstoffreiem festen oder gasförmigen Brennstoff im Kontaktraum selbst bewirkte.

Als Kontaktmassen werden die Oxyde von Eisen, Kupfer oder Chrom verwendet, welche, um poröse und dabei hinreichend feste Kontaktkörper zu erhalten, in hydratischem Zustande mit einem Zusatz von 10% Ton zu Kontaktkörpern geformt werden.

Zur weiteren Erläuterung der Einrichtung und des Verfahrens dient die Abb. 26 in welcher der Fall angenommen ist, daß als Brennstoff Koks verwendet wird, und die Kontaktmasse aus mit 10% Ton gemengtem Roheisenerz besteht.

Der Kontaktapparat bildet einen mit feuerfesten Steinen innen ausgekleideten schachtförmigen Ofenraum. Der unterste Teil des Ofens enthält den Aschenfall *a* und den Drehrost *d*, auf welchen durch den Fülltrichter *T* nach Bedarf Koks gebracht wird. Fülltrichter sowohl als Aschenfall sind durch Deckel bzw. Tür luftdicht verschlossen, bis auf einige, in der Tür des Aschenfalles befindliche, regelbare Luftzutrittsöffnungen, mittels welcher das auf dem Rost brennende Koksfeuer geleitet wird.

Man kann auch diesen generatortigen Raumteil des Ofens weglassen, einen Generatorofen getrennt von dem Kontaktofen aufstellen und die Erwärmung durch Zuführung des Gases aus diesem Generatorofen bewirken, welches unterhalb des Rostes *R*, auf dem die Kontaktkörper liegen, mit geregelter Luftmenge gemischt und entzündet wird, und ist so auch imstande, nach Bedarf einen oder mehrere Kontaktapparate mit Heizgas zu bedienen.

Die Entfernung der Asche des verbrannten Kokses geschieht durch Handhaben der Drehroste in allgemein bekannter Weise, zu welchem Zwecke die Tür des Aschenfalles auf kurze Zeit geöffnet wird.

Der Rost *R*, welcher die Kontaktkörper trägt, besteht aus feuerfesten Steinbalken, auf welchen die Kontaktkörper *C* lagern. Die Zuströmung der schwefligen Säure und der für ihre Oxydation nötigen Luft geschieht durch das eiserne Rohr *Z*, die Ableitung der gebildeten Säure und der übrigbleibenden Reaktionsgase durch das eiserne Rohr *A*.

Die Temperatur des Kontaktraumes ist bei Anwendung von eisenoxydhaltigen Kontaktkörpern auf Silberschmelzhitze zu halten, also über der dunkeln Rotglut, während letztere für Platinasbest genügt.

Die Menge des anzuwendenden Brennstoffes, welche nötig ist, um, nachdem zuerst der Kontaktraum auf die richtige Temperatur gebracht ist, diese

Temperatur weiter zu erhalten, ist nicht bedeutend. Sie hängt außer von der Temperatur der schwefligen Säure, die je nach ihrer Herkunft ganz verschieden sein kann, auch von der Größe der Ausführung eines solchen Kontaktofens ab und muß bei jedem solchen Ofen durch den Versuch ermittelt werden.

Zur Unterstützung der Beurteilung der Temperatur sind an verschiedenen Stellen des Ofens Schaulöcher *s s s s* angebracht. Es findet hier ein ähnliches

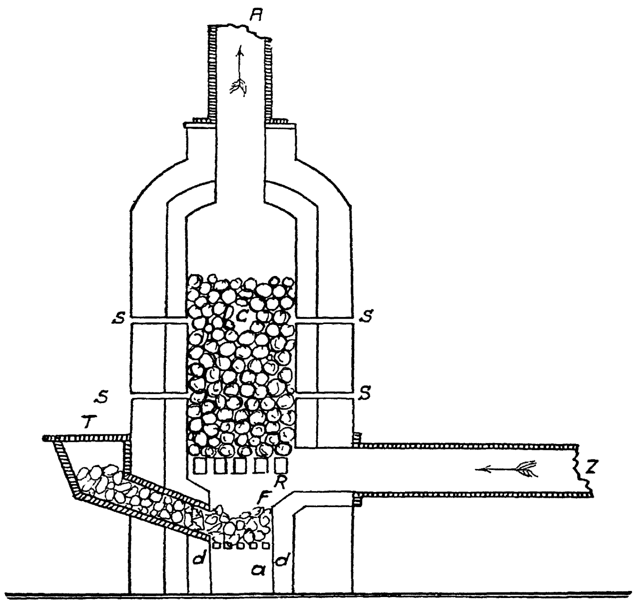


Abb. 26.
Schwefelsäure Kontaktofen nach D. R. P. 121 906

Verhältnis statt wie bei den Kupolöfen der Eisengießereien, von denen bekannt ist, daß je nach der Größe der Bauausführung und -behandlung 100 kg Eisen von 6 bis zu 30 kg Koks zum Schmelzen erfordern.

Die in diesem Verfahren angewendete unmittelbare Erhitzung hat folgende Vorteile:

1. ist der Brennstoffaufwand sehr viel geringer, als wenn die Wärmeübertragung auf die Kontaktmasse unmittelbar durch die Wandungen von Heizröhren, Heizkanälen oder Heizmänteln geschehen muß;
2. ist die Konstruktion einfach und nur minimalen Reparaturen unterworfen, während die zur unmittelbaren Heizung der Kontaktmasse erforderlichen Einrichtungen kostspieligen Reparaturen und Störungen in hohem Grade unterliegen.

f) Kupfer und seine Verbindungen.

Kupferschwamm führte nach Beobachtungen von Wöhler und Mahla erst nach oberflächlicher Oxydation zur Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff[1]).

Ferner führten Squire und Messel Kupfer- und Chromoxyd durch Asbest in Pillenform über und glühten diese für die Schwefelsäureanhydridsynthese (Brit. Pat. 3278/1875).

H. Deacon, der bekannte Erfinder des nach ihm genannten Chlorerzeugungsverfahrens, versuchte auch Schwefelsäure mit Hilfe von Kupfersalzen herzustellen (Brit. Pat. 753/1871 und 1682/1871).

Auch imprägnierte Deacon gebrannten Ton in Stückenform mit Kupfersulfat und benutzte die so erhaltene Kontaktmasse zur Oxydation von Schwefeldioxyd (Kiesofengase) mittels Luft in der Gluthitze (1908/1871).

Dabei sollte mit Gips oder Ton zu Körpern geformtes Kupfersulfat Verwendung finden (Brit. Pat. 15 151/1899, Oe. Pat. 9035).

Kupfersulfat ist ferner auch von A. Clemm (Verein Chemischer Fabriken in Mannheim) als Katalysator bei der Schwefelsäureanhydridherstellung nach dem Kontaktverfahren vorgeschlagen worden.

P. Wöhler stellte fest, daß für die katalytische Wirkung von Kupferoxyd, Chromoxyd und ihren Verbindungen und Gemischen miteinander bekannte Zwischenoxyde (Chromate) wegen mangelnder Existenzfähigkeit unter den Umständen katalytischer Oxydation dieser Stoffe nicht in Betracht kommen können, wenigstens nicht unter gewöhnlichen Verhältnissen als besondere Phase und in größeren Mengen (Diss. 1907).

g) Manganverbindungen.

Laming ging gemäß dem Brit. Pat. 12 264/1848 in der Weise vor, daß er Bimsstein mit konzentrierter Schwefelsäure kochte, mit ammoniakhaltigem Wasser auswusch, trocknete, mit 1 % Mangansuperoxyd bis zu 316° C erhitzte und unter Luftabschluß erkalten ließ.

Alsdann füllte er senkrecht angeordnete Rohre mit der gemäß Vorstehendem erhältlichen Kontaktmasse und leitete bei 288—316° C durch diese Rohre das Schwefeldioxyd-Luftgemisch, dem 0,001 % Ammoniak beigemischt war. Es bildete sich dann in den Rohren Schwefelsäure, die herausgewaschen wurde.

Hier ist auch die bereits früher (S. 53) erwähnte Arbeit von E. J. Russell und N. Smith[2]) zu nennen, in der auch die Verwendung von Mangandioxyd als Kontaktmittel bei der Schwefeltrioxyderzeugung erörtert ist.

Ch. C. Scalione und J. C. W. Frazer stellten Mangansuperoxyd für Oxydationskatalysen her, das kleine Mengen eines oder mehrerer der Oxyde des Kupfers, Silbers oder Kobaltes enthielt (Fr. Pat. 509 271).

---

1) Ann. Chem. Pharm. **81**, 255.
2) Journ. Chem. Soc. **77** [1900] 340.

h) Chrom und seine Verbindungen.

Chrom oder Metallegierungen, wie Chromeisen, Vanadineisen, Molybdäneisen, Siliziummanganeisen, Siliziumaluminiummanganeisen bzw. Legierungen dieser Stoffe miteinander benutzte Classen (D. R. P. 274 345) bei der Erzeugung von Schwefelsäureanhydrid. Diese Metalle und Legierungen haben gegenüber dem Platin den Vorzug, daß sie gegenüber Kontaktgiften weniger empfindlich sind; auch sind sie wirksamer als Mangan, Uran, Molybdän und Wolfram. Das anzuwendende Molybdäneisen enthält am besten 50 bis 60 % Molybdän. Die Reaktionstemperatur bei Benutzung dieser Stoffe ist 400—550° C.

A. C. Matignon, R. E. M. Trannoy, E. Urbain, A. Feige und A. Varley, ließen sich in England die Verwendung von Chromoxyd für das beregte Verfahren (Brit. Pat. 8102/1908) schützen. Poröses Chromoxyd erhielten sie durch Glühen einer Chromverbindung mit einer flüchtigen Base (Ammoniumbichromat), ferner durch Glühen von Chromnitrat oder anderer Chromsalze, außer Chromalaun, -sulfat und -chlorid), bzw. von Chromhydroxyd in Gegenwart einer beim Glühen Gas entwickelnden Substanz zweckmäßig zwischen 430—620° C.

Über die Dissoziation von Chrom- und Cuprimonochromoxyden bei ihrer Verwendung als Kontaktstoffe bei der Schwefelsäureanhydridherstellung haben L. und P. Wöhler[1]) gearbeitet.

P. Wöhler stellte auf Grund von Versuchen fest, daß Chromoxyd bei der Schwefeldioxydoxydation bei 500° C katalytisch zu wirken beginnt und daß diese Wirkung sich bis zu 900° C stetig erhöht, ohne ein Maximum zu erreichen. Letzteres wurde auch für Platindrahtnetz als Kontaktstoff festgestellt. Ferner soll Kupferoxyd bei Temperaturen unter 700° C etwa die gleiche Wirkung wie das Chromoxyd zeigen. Beide Oxyde zeigen beim Sintern eine Verschlechterung der katalytischen Wirkung. Weiterhin steigt diese Wirkung beim Kupferoxyd ebenfalls geradlinig mit der Temperatur. ohne ein Maximum zu erreichen. Diese Eigenschaften zeigen auch die Gemische beider Oxyde, ferner das Kupferoxydulchromat und zwei Kupferoxydchromite.

Durch die Sinterung kann beim Chromoxyd ein Maximum katalytischer Wirkung vorgetäuscht werden[2]).

Nach der Erfindung der National Processes Ltd. läßt man von einem Chromhydroxydgel eine oder mehrere un- oder schwerlösliche Basen adsorbieren, filtriert das Gel und trocknet es (Fr. Pat. 659 644).

i) Zinnverbindungen.

Zinnoxyd für sich allein oder gemischt mit indifferenten Stoffen (Ton, Bimsstein, Asbest) soll sich als billiger und sehr wirksamer Kontaktstoff bei der Schwefeltrioxydherstellung aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff bewährt haben (G. Vortmann; D. R. P. 316 858; Oe. Pat. 79 015).

Die Anwendung von Verbindungen gewisser Schwermetalle, insbesondere Zinnoxyd mit Chromsäure oder anderen Chromverbindungen hat sich nach

1) Z. f. phys. Chem. **62**, 440 ff.

2) Die katalytische Wirksamkeit des Chromoxyds und Kupferoxyds im Schwefelsäureprozeß, Diss. Karlsruhe 1907.

C. Ellis als besonders günstig bei der Schwefelsäureanhydridherstellung auf dem Kontaktwege erwiesen. Man erhält z. B. derartige Katalysatoren, daß man Ammoniumbichromat mit Ammoniak neutralisiert, mit der Lösung gewaschenen Asbest imprägniert und diesen dann mit einer 10 proz. Lösung von Zinnchlorid behandelt, trocknet und glüht.

An Stelle von Zinnverbindungen können auch Verbindungen des Antimons, Bleis, Cadmiums, Wismuths usw. mit den Chromverbindungen gemischt oder verbunden sein.

Auch Gemische von Zinnverbindungen mit voluminösem freien Chromoxyd bez. mit Chromsäure sind brauchbar (Fr. Pat. 493 571; Am. Pat. 1 204 142, 1 204 143 [C. Ellis und H. M. Weber (Ellis-Foster Co.)] und 1 227 044 Ellis-Foster Co.).

k) Aluminiumverbindungen.

Nicht empfindlich gegen Kontaktgifte (Arsen, Antimon, Selen) ist das von Edson R. Wolcott empfohlene Aluminiumoxyd, das durch Erhitzen des Diaspors, d. i. natürliches hydratisiertes Aluminiumoxyd ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) erhalten wird (Am. Pat. 1 605 088, Texas Co.).

A. Charriou[1]) fand, daß reines Aluminiumoxyd — mit Ausnahme von durch Wolframpentoxyd verunreinigtem — katalytisch am besten wirkt, gegenüber sonst verunreinigtem.

Aluminiumsulfat in poröser Form verwendete Projahn[2]) als Kontaktstoff bei Schwefelsäureanhydridherstellung.

Ein wasserlösliches Doppelsulfat des Kaliums und Aluminiums (Alunit) benutzt H. H. Meyers (Armour Fertilizer Works) bei 450—550° C, um in einem Gasgemisch von Schwefeldioxyd (6—10 Vol.-%) und Luft 70% des Dioxyds in das Trioxyd überzufühen. Der hierbei verwendete rohe Alunit gibt, nach der Reaktion aus der Kontaktkammer entfernt, beim Extrahieren mit heißem Wasser und Verdampfen reinen Kalialaun ($K_2SO_4 \cdot Al_2[SO_4]_3 \cdot 24 H_2O$) als Handelsprodukt (A. P. 1314 280).

l) Vanadin und seine Verbindungen.

Eine wesentliche Rolle spielen auch das Vanadin und seine Verbindungen als Kontaktstoffe bei der katalytischen Oxydation des Schwefeldioxyds.

Die Firma E. de Haën entdeckte, daß Vanadin bzw. dessen Verbindungen (besonders die Vanadinsäure) ausgezeichneter Überträger des Sauerstoffs auf das Schwefeldioxyd ist. Zweckmäßig tränkt man Asbest mit einer Lösung von vanadinsaurem Ammonium, trocknet und glüht sie. Bei einer Temperatur von 465° C beträgt die Ausbeute 94% (D. R. P. 128 616; Am. Pat. 687 834; Brit. Pat. 8545/1901.

Nach Behauptung von Häussermann[3]) hat man Vanadinverbindungen als Kontaktstoffe auch für die Schwefeltrioxydherstellung bereits vor der Erfindung de Haëns bereits vorgeschlagen.

1) Comptes rendus de l'Acad. des sciences **180**, 213—215.
2) Lunge, Hdb. d. Schwefelsäure-Fabrikation, 4 Aufl., II. 1400. [1916].
3) Chem. Ztg. 1902, 6.

Auch in dem Brit. Pat. 1385/1901 (Fr. Pat. 307 624) der Farbwerke Höchst vorm. Meister Lucius & Brüning ist die Verwendung der Vanadinsäure als Katalysator für den Schwefelsäurekontaktprozeß namhaft gemacht worden.

Auf Grund von Versuchen stellten Küster und Franke[1]) fest, daß die Wirksamkeit des Vanadinpentoxyds von größerer Dauer als die des Eisenoxyds bei dem Schwefeltrioxydkontaktprozeß ist.

Durch Aufbringen der Vanadinsäure allein oder gemeinsam mit anderen Stoffen auf poröse Träger wie Bimsstein oder Permutit (Natriumaluminiumsilikat), Kieselgur, Kieselsäuregallerte oder Gemische beider, Zinnoxyd steigerte die Badische Anilin- und Sodafabrik die Wirkung der Säure derart, daß diese die Wirkung des Platins erreichte (Brit. Pat. 23 541/1913 und 8462/1914; Oe. Pat. 88 378; Fr. Pat. 502 194).

Lösungen von Vanadinsäure oder anderen Vanadinverbindungen wurden nach der Conidelon, Société Anonyme mit Eisensalzen vermischt, und es wurde ein Eisen und Vanadin fällendes Agenz zugesetzt (D. R. P. 266 190; Brit. Pat. 5174/1913). Bei derartig hergestellten Katalysatoren für die Schwefeltrioxyderzeugung soll es vorteilhaft sein, den Vanadingehalt derart niedrig zu halten, daß bei den Temperaturen 350—400° C beim Schwefelsäurekontaktprozeß leicht schmelzbare, die Oberfläche des Katalysators unwirksam machende Verbindungen nicht entstehen.

Auch konnten hierbei Salze verwendet werden, die beim Fällen neben Oxyden leichtflüchtige Verbindungen entstehen ließen.

Man fällte z. B. eine angesäuerte Ammoniumvanadat- und Eisenchlorürlösung mit Ammoniak und erhitzte vorsichtig zwecks Entfernung des gebildeten Ammoniumchlorids.

Vorteilhaft wurde der Vanadingehalt der Lösung im Verhältnis zu deren Eisengehalt so niedrig gewählt, daß bei den höchsten im Kontaktraum auftretenden Temperaturen (etwa 800° C) ein Fritten der gefällten Oxydmasse noch mit Sicherheit vermieden wird.

Vanadin und Silber empfahlen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. gemeinsam als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxyderzeugung. Es wurde z. B. Asbest mit Ammoniummetavanadat imprägniert und mit Silbernitrat behandelt, sowie gewaschen.

Wie Versuche ergaben, soll sich mit Asbest, der 20 % Silbervanadat enthält, bei etwa 520° C das Schwefeldioxyd der Pyritröstgase in das Trioxyd überführen lassen (D. R. P. 280 960; Oe. Pat. 66 211; Am. Pat. 1 102 670; Brit. Pat. 15 165/1913 und Fr. Pat. 460 014).

Ferner ist die Verwendung von Silbervanadat für das Schwefelsäurekontaktverfahren H. von Kelér und Weindel in Nordamerika geschützt worden (Am. Pat. 1 102 670).

Silbervanadin empfahlen ferner H. von Kelér und A. Weindel (General Chemical Co.) auf Asbest od. dgl. verteilt als Katalysator für die Oxydation von Schwefeldi- zu Schwefeltrioxyd (Am. Pat. 1 183 414).

Für das einen guten Katalysator bei der Schwefeldioxydoxydation darstellende Silbervanadat hat sich Schamotte als guter Träger erwiesen. Auch

---

1) Z. f. anorg. Chem. 1905, 453.

anderen analogen Katalysatoren wie Chrom-Vanadin, Kobalt-Vanadin, Blei-Vanadin und Blei-Chrom-Vanadin allein oder im Gemisch mit Kalium-, Cer-, Thorium- und anderen Salzen diente Schamotte als geeignete Unterlage (J. Adadurow und G. Boreskow)[1].

Nach der Erfindung von F. Slama und H. Wolf führt Vanadinoxyd (V_2O_5), auf einem fein verteilten Träger von nicht mehr als 60 μ im Durchmesser (gemahlener Bimsstein, Kieselgur, gefällte Kieselsäure, Zinnoxyd, Zinnhydroxyd oder Gemenge dieser) 96 % des im Reaktionsgasgemisch bei der katalytischen Erzeugung von Schwefeltrioxyd enthaltenen Schwefeldioxyds in das Trioxyd über (Am. Pat. 1 371 004, General Chemical Co.).

Die Überführung von Vanadinpentoxyd in eine als Katalysator brauchbare Form gelingt nach H. D. Gibbs (Government of the United States and the People thereof) dadurch, daß man es zum Schmelzen bringt, in Formen abkühlen läßt und die erhaltenen Körper zerbricht und siebt (Am. Pat. 1 458 478).

Auch imprägniert er Kieselgur mit der Schmelze kühlt und zerteilt die Masse (Am. Pat. 1 463 206).

Wie sich auf Grund von Untersuchungen der Manufacture de Produits Chimiques du Nord (Établissements Kuhlmann) ergeben hat, ist bei Verwendung von Vanadinverbindungen es nicht das Vanadinsäureanhydrid (V_2O_5) das die katalytische Wirkung bei der Schwefelsäureanhydridherstellung ausübst, sondern das Gemisch von Sulfaten, das durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Vanadyloxyd (V_2O_4) und Vanadinsäureamhydrid (V_2O_5) entsteht. Man imprägniert daher einen porösen Träger (Bimsstein, Kieselgur usw.) mit einer Vanadinsulfatlösung und glüht aldann die Masse.

Besteht nun der Träger als regelmäßigen Körnern von 6—8 mm Größe in verschiedenen Dimensionen, so kann man mehrere Kubikmeter davon als Kontakt aufeinanderschichten, ohne daß die Körner sich zerreiben. Jeder Kubikmeter dieser Masse enthält 50—70 kg Vanadinsäureanhydrid. Diese Schicht kann dann von den Reaktionsgasen durchströmt werden, ohne daß erstere einen erhöhten Widerstand den Gasen entgegensetzt. Infolge der Porösität der Träger bietet sich den Gasen eine sehr große Katalysatorfläche dar (Fr. Pat. 538 139, 572 168, A. P. 100 703).

D. Barbe hat erkannt, daß die aktivste Form der Vanadinsäure in bezug auf katalytische Wirkung bei der Erzeugung von Schwefeltrioxyd die chemische Form der Vanadintetroxyds (V_2O_4) oder der Vanadylsalze ist, die das Tetroxyd mit organischen oder anorganischen Säuren zur Herstellung der Kontaktmassen bildet. Zu diesem Zwecke reduziert man z. B. Vanadate mit Hilfe von Oxalsäure, Saccharose, Glykose usw. gegebenenfalls auf den Trägern der Kontaktmasse selbst (Fr. Pat. 530 676).

Vanadinpentoxyd und Aluminiumoxyd im Gemisch enthält die Kontaktmasse, die C. H. MacDowell und H. H. Meyers (Armour Fertilizer Works) zur Herstellung der Kontaktschwefelsäure empfehlen (Am. Pat. 1 420 202). In diesem Katalysator wirkt das Aluminiumoxyd sowohl als Kontaktstoff als auch als Träger für das Vanadinpentoxyd. Zweckmäßig

---

1) Journ. chem. Ind. 6, 805—807.

verwendet man zur Erzeugung des Aluminiumoxyds den Alunit (d. i. das mineralische Doppelsulfat des Aluminiums und Kaliums).

Ferner tränkte die genannte Firma Körner eines neutralen porösen Stoffes (Bimsstein, Kieselgur usw.) mit Vanadinsalzen und trocknete sie (D. R. P. 406 864; P. Audianne und G. Bachalard, Brit. Pat. 228 633). Die entstehende Masse wird in eine gewisse Anzahl Schichten unterteilt, deren einzelne Körner gleichförmige Körner sind. Die Größe der Körner nimmt aber von Schicht zu Schicht ab, soll aber 5 mm nicht überschreiten. Die Menge der zur Imprägnierung der Träger benutzten Vanadinsalzlösung entspricht einem Gewicht von 50—55 kg Vanadinsäureanhydrid (V_2O_5) auf den Kubikmeter der Masse; hierbei enthalten die feinsten Körner die größte Menge Vanadinsäureanhydrid, die großen die geringste Menge. Eine Verbesserung erfahren diese Kontaktmassen durch Einverleibung von 1—3 % des Gewichtes des Vanadinsäure-Mealloxyds (Eisen-, Wolfram-, Molybdänoxyd).

Zweckmäßig wird bei Verwendung dieser Kontaktmassen die Reduktion durch einen Platinkatalysator in Gang gebracht, durch den die Gase vor Eintritt in den Vanadinkatalysator hindurchströmen.

N. Jefremov und A. Rosenberg[1]) gaben folgende Vorschrift für die Herstellung von Vanadinkontakten.

Man reduziert eine 5 proz. Ammoniumvanadatlösung (5 g des Salzes $(NH_4)_2VO_3$ in 100 ccm siedendem Wasser) durch Ammoniumbisulfit und vermischt sie mit Schwefelsäure, bis sie rein blauviolett geworden ist. Dann gibt man 20 g Asbest hinzu, kocht 10—15 Minuten und gibt nach Abkühlen der Lösung auf 40—50° C konzentriertes Ammoniak hinzu bis zur stark alkalischen Reaktion. Dann fällt $V_2O_2(OH)_2$ aus und wird vom Asbest festgehalten. Zum Teil ist das Vanadin im Asbest als $(NH_4)_2VO_3$ vorhanden. Nach dem Trocknen behandelt man den Asbest mit nicht reduziertem Ammoniumvanadat. Der violettblau gefärbte Asbest wird zerzupft, getrocknet und bei 500—600° C geglüht. Er kann bis zu 50 % Vanadinpentoxyd enthalten.

Vanadinsilikate komplexer Zusammensetzung empfahl 1928 L. F. Nikkell[2]) als billige, gegen Vergiftung schwerer empfindliche (als Platin) und sehr wirksame Katalysatoren.

Schließlich empfehlen die Monsanto Chemical Works Vanadin enthaltende Zeolithe zur Kontaktschwefelsäureherstellung (Brit. Pat. 266 007; Fr. Pat. 629 148).

Einen Überblick über die Verwendung von Vanadinverbindungen bei der Schwefelsäureerzeugung hat B. Waeser[3]) gegeben.

m) Verbindungen seltener Erden.

Hier ist der Erfindung von Hölbling und Dietz zu gedenken, gemäß welcher die Oxalate von Cerium, Lanthan, Didym usw., die bei der Fabrikation von Thoriumverbindungen für Gasglühlichtzwecke erhalten werden, als Schwefelsäurekatalysatoren Verwendung finden (D. R. P. 142 144).

---

1) Journ. chem. Ind. **4**, 129—134.
2) Chem. Trade Journ. **82**, 269—272.
3) Metallbörse **19**, 1350/51.

Vor den übrigen genannten Verbindungen sind hauptsächlich Ceriumoxalate in diesen Gemischen enthalten, die in Cero- und Cerisulfat übergehen, wenn man sie oder die aus ihnen durch Glühen erzeugten Oxyde mit Schwefelsäure behandelt, den Überschuß der letzteren austreibt und dann eine Zeitlang auf 300—600° C erhitzt. Hierbei erhält man fast nur Cerosulfat, das sich bei der katalytischen Überführung von Schwefeldioxyd in -trioxyd bezüglich der Ausbeute an Trioxyd als am besten geeignet gezeigt hat. Bei seiner Verwendung soll sich, ebenso wie beim Platin, fast die theoretische Ausbeute bei Verarbeitung von Kiesofengasen ergeben.

Bei den Versuchen mit diesen Katalysatoren hat sich herausgestellt, daß die Gemische der Sulfate der seltenen Erden wirksamer sind als die einzelnen reinen Sulfate.

Zweckmäßig verwendet man die genannten Stoffe auf Trägern. Man imprägniert z. B. Asbest mit Lösungen dieser Sulfate. Läßt ihre Wirksamkeit nach, so lassen sie sich dadurch regenerieren, daß man die Massen mit Schwefelsäure behandelt, die abfiltrierten Lösungen zur Trockne verdampft und dann den Rückstand auf 300—600° C erhitzt.

Später (D. R. P. 146 677) fanden die Genannten, daß die Vermischung dieser Edelerdsalzgemische mit dem Neodym- und besonders mit Praseodymsulfat besonders vorteilhaft für ihre Kontaktwirkung ist. Da die so erhaltenen Kontaktstoffe das Arsen den Röstgasen entziehen, so ist bei ihrer Verwendung die vorherige Reinigung der Röstgase vom Arsen nicht erforderlich.

Auch von C. Böhm[1]) sind die Ceriterden (nach dem Glühen) als Kontaktmittel für das beregte Verfahren vorgeschlagen worden.

n) Eine Zusammenfassung aller vorgeschlagenen Katalysatoren.

Nach Angabe des Brit. Pat. 1385/1901 (Fr. Pat. 307 624) der Farbwerke Höchst vorm. Meister Lucius & Brüning eignen sich für die katalytische Herstellung des Schwefeltrioxyds:

Platin, dagegen Iridium wegen seiner großen Reaktionsträgheit nicht, ebenso das Palladium. Unter bestimmten Bedingungen katalysiert das Platin bereits bei 200° C sehr lebhaft.

Vanadin-, Wolfram- und Molybdänsäure, sowie die komplexen Verbindungen dieser Säuren untereinander. Den beiden erstgenannten steht die Molybdänsäure an Wirksamkeit nach.

Die Oxyde und Sulfate des Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers, Silbers, Mangans, Chroms, Urans usw. Von diesen Verbindungen sind die Sulfate des Nickels und Kobalts die wirksamsten. Das Eisen wirkt nur als Oxydverbindung. Die Eisenoxydulverbindungen gehen unter Aufnahme von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in Eisenoxydsulfat über, das sehr schnell in Eisenoxyd und Schwefeltrioxyd zerfällt. Die Kupferverbindungen wirken etwas schwächer als die Nickel- und Kobaltverbindungen. Silbersulfat ist ein guter Katalysator, dagegen ist Uran am schwächsten.

Die Sauerstoffverbindungen des Cers, Didyms, Lanthans, Zirkons, Thors, Titans, Siliziums und einer großen Anzahl seltener Elemente. Im allgemeinen

[1]) Chem. Ind. 1913, 120ff.

sind diese Verbindungen katalytisch sehr träge, doch scheinen einige dieser Verbindungen, insbesondere das Siliziumdioxyd, in frisch gefälltem oder frisch aufgeschlossenem Zustande befähigt zu sein, die Wirksamkeit gewisser Katalysatoren zu erhöhen.

o) Katalysatoren aus Basenaustauschern.

Der Gedanke, natürliche oder künstliche Zeolithe zur Herstellung von Kontaktmassen heranzuziehen, ist bereits 1914 verwirklicht worden. Nach dem D. R. P. 299 283 und 305 001 (Badische Anilin- und Soda-Fabrik; Brit. Pat. 8462/1914) benutzt man Natriumzeolith od. dgl. als Basis für Metallkatalysatoren, indem man z. B. Palladiumchlorürlösung darauf einwirken läßt und nach dem Auswaschen das Palladium durch Reduktion erzeugt. In analoger Weise tauscht man das Natrium durch Nickel aus.

Verdünnte oder nicht verdünnte siliziumfreie, frisch bereitete, basenaustauschende Stoffe verwendet neuerdings die Selden Co. (Ö. Pat. 116 361; Am. Pat. 1 675 308 [A. O. Jaeger (Selden Co.)]; Fr. Pat. 649 526 und Brit. Pat. 294 975) bei der katalytischen Oxydation von Schwefeldioxyd als Katalysatoren.

Derartige Stoffe erhält man durch die Reaktion alkalischer Lösungen amphoterer Metallhydroxyde mit nichtalkalischen Lösungen anderer Metallverbindungen, die die ersteren zu fällen vermögen, wobei die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß die entstehenden Mischungen wesentlich alkalisch reagieren.

Eines oder mehrere der so eingeführten Metalle sind besonders aktiv für die Oxydation.

Man kann die Reaktion zwischen einem einzelnen Metallat und einem einzelnen Metallsalz, von denen eines oder beide katalytisch wirksam sind, durchführen. Auch kann dasselbe Metall als Metallat und als Metallsalz verwendet werden. Bei einigen amphoteren Metallen können Metallate und Metallsalz mit einem Metall der gleichen Valenzstufe benutzt werden. Bei einigen anderen Metallen gehen die Metallate aus einer bestimmten Oxydationsstufe hervor, während die Metallsalze durch eine andere (niedrigere) Oxydationsstufe gebildet werden.

Alle hier zur Verwendung gelangenden basenaustauschenden Stoffe (Katalysatoren) besitzen eine sehr poröse, häufig mikroporöse Struktur und physikalisch-mikroskopische Homogenität und wirken in verschiedener Weise so, als ob es Einzelverbindungen wären.

Die Stoffe sind chemisch von siliziumhaltigen, basenaustauschenden Stoffen (Zeolithe) deutlich verschieden.

Unter den metallatbildenden Elementen kommen dabei in Frage: Aluminium, Chrom, Zink, Vanadin, Beryllium, Zinn, Palladium, Platin, Titan, Zirkon, Wolfram, Blei, Uran, Tantal, Bor, Molybdän.

Diese können in Form ihrer mit Alkali verbundenen Oxyde oder Hydroxyde als einfache Metalle oder ganz in Form komplexer Verbindungen (Ammonium-, Cyankomplex usw.) vorhanden sein.

Als Metallsalze eignen sich u. a. die wasserlöslichen neutralen oder sauren Salze folgender Metalle: Kupfer, Silber, Gold, Beryllium, Zink, Cadmium,

Aluminium, seltene Erden, Titan, Zirkon, Zinn, Blei, Thor, Chrom, Uran, Vanadin, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Platin, Palladium.

Diese können einzeln oder gemischt zur Verwendung kommen. Bestimmte Mengenverhältnisse brauchen nicht innegehalten zu werden.

Alle verwendeten Stoffe besitzen ein größeres oder geringeres Basenaustauschvermögen, wenn sie zunächst in Lösungen, die wesentlich neutral oder alkalisch gegen Phenolphthaleinfarbstoff sind, hergestellt werden.

Ferner können brauchbare Katalysatoren für den beregten Zweck weitere Reihen solcher Stoffe durch völligen oder teilweisen Austausch des Alkaliions gegen andere Atome oder Radikale auf dem Wege des Basenaustausches erzeugt werden.

Die Reihe der auf diese Weise einzuführenden Kationen ist sehr groß.

Angegeben sind als Beispiele: Ammoniumgruppe, Kupfer, Silber, Gold, Beryllium, Magnesium, Caesium, Zink, Strontium, Cadmium, Barium, Aluminium, Thallium, Titan, Zirkon, Zinn, Thorium, Vanadin, Chrom, Uran, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Platin.

Die eingeführten Kationen können selbst katalytisch wirken oder katalytische Komponenten aktivieren, die in den Stoffen in nicht austauschbarer Form vorhanden sind. Auch diese Kationen können als einfache oder Komplexionen eingeführt werden. In allen Fällen wird die Wirksamkeit der Katalysatoren durch die vorteilhafte physikalische Struktur des Basenaustauschers gesteigert.

Weitere hier in Betracht kommende Stoffe entstehen durch Behandlung der gemäß vorstehendem verwendeten Basenaustauschstoffen mit durch Basenaustausch eingeführten Kationen oder ohne solche mit Anionen enthaltenden Stoffen, die mit dem Basenaustauschstoff unter Bildung salzähnlicher Produkte reagieren können. In den solche salzähnliche Körper enthaltenden Kontaktmassen kann die katalytisch wirkende Komponente entweder nur im Basenaustauscher als auch nur im Anion oder aber teilweise in dem anderen enthalten sein. Zur Bildung der salzähnlichen Stoffe mit den Basenaustauschern eignen sich saure Radikale z. B. folgender Elemente, und zwar sowohl solche einfacher Säuren als Polysäuren oder komplexer Anionen: Vanadin, Wolfram, Uran, Chrom, Molybdän, Mangan, Tantal, Titan, Wismut, Schwefel, Chlor, Platin, Bor.

Auch komplexe Ionen, wie die des Ferro- oder Ferricyans, Rhodans, Metallcyane usw. können Verwendung finden, sofern sie salzähnliche Stoffe mit den gemäß vorstehendem ersichtlichen basenaustauschenden Stoffen bilden.

Auch kann ein einzelnes Säureradikal eingeführt werden, oder auch mehrere, und diese sowohl gleichzeitig als auch aufeinanderfolgend. Die Menge des angewendeten Säureradikals kann verschieden sein, so daß Stoffe mit dem Charakter saurer, neutraler oder basischer Salze erhalten werden.

Die vanadiumhaltigen, siliziumfreien Basenaustauscher werden in verschiedenen Fällen bevorzugt.

Als Verdünnungsmittel oder Träger können z. B. siliziumhaltige Stoffe, wie: Kieselgur, Diatomitziegelabfall, Bimssteinpulver, Quarzpulver, Sand, Mineralien (mit hohem Siliziumgehalt), verwendet werden.

Die hohe Porösität der erhaltenen Katalysatoren kann durch Einverleibung von Stoffen im Gerüstwerk des Basenaustauschers gesteigert werden. Man nimmt z. B. Ammoniumkomplexe hierzu, die durch Erhitzen des Fertigproduktes zersetzt werden.

Die erhaltenen Kontaktmassen sind entweder bereits genügend in mechanischer Hinsicht fest. Auch kann man die Körper mittels Wasserglaslösungen verkieseln. Auch kann man Lösungen von Alkali- bzw. Erdalkaliverbindungen behandeln. Auch sind die Kontaktmassen beständig bei hohen Temperaturen.

Beispiel: Man suspendiert 40 Teile Vanadinpentoxyd in 500 Teilen Wasser und säuert die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure an. Dann wird die Lösung bis zum Kochen erhitzt, und man läßt Schwefeldioxyd hindurchströmen, bis die Vanadinsäure als blaues Vanadylsulfat gelöst ist. Zuweilen muß man zwecks völliger Lösung des Vanadylsulfats Wasser zusetzen. Dann teilt man die Lösung in 2 Teile, setzt einen Teil beiseite und fügt zum anderen 5 N-Kalilauge bei 50—60° C bis zur Erzeugung einer klaren, kaffeebraunen Lösung von Kaliumvanadit. Letztere wird mit 70 Teilen kleiner Diatomitziegelstücken oder 40 Teilen Zelit (kalifornische Kieselgurart) oder 40 Teilen Quarzstückchen gemischt und die Mischung bis zur Homogenität gerührt. Auch andere Verdünnungsmittel wie neutrale Silikate, Sand, Silikagel, gemahlene Steine, Tuff, Lava vulkanischen oder eruptiven Ursprungs oder ähnliche Stoffe, können Verwendung finden.

Zu der Kaliumvanaditlösung fügt man die zweite Hälfte der Vanadylsulfatlösung hinzu, wobei darauf zu achten ist, daß nach Zufügung des ganzen Vanadylsulfats die Lösung noch alkalisch oder neutral gegen Phenolphthalein bleibt.

Nach Abfiltration des Produkts von der Mutterlauge trocknet man ersteres bei 60—70° C und zerkleinert es. Der erhaltene Körper stellt einen Basenaustauscher, der Kalium und 4-wertiges Vanadin enthält, dar, wobei ein Teil des Vanadins die Rolle eines Säureradikals und ein anderer die Rolle einer Base im nicht austauschbaren Teil des Moleküls spielt.

Der Katalysator ist nach dem Glühen an der Luft und in mit Schwefeldioxydgasen gemischter Luft bei 400—500° C zur katalytischen Oxydation von Schwefeldioxyd zu -trioxyd sehr gut brauchbar. Man leitet 6—8 proz. Röstgase zwischen 420—500° C über die Kontaktmasse. Die genannte Patentschrift enthält noch 17 weitere Beispiele.

Ferner verwendet die Selden Co. (Ö. Pat. 116 363) Kontaktmassen für die katalytische Schwefelsäureherstellung, die einen katalytisch unwirksamen siliziumhaltigen und einen siliziumfreien Basenaustauscher enthält, der mit einem katalytisch wirksamen Verdünnungsmittel physikalisch verbunden ist, am besten unter Bildung eines homogenen Gefüges.

Zweckmäßig enthält die Kontaktmasse Stabilisatoren oder Stabilisationsförderer oder beide, die mit dem Basenaustauscher chemisch gebunden oder ihm physikalisch beigemischt sind.

Als katalytisch wirksamer Komponent kommen in erster Linie ein Vanadat des Eisens, Silbers, Mangans, Kupfers, Titans, Kobalts oder Nickels, ferner Platin und Verbindungen in Betracht.

Ferner kann man als katalytisch wirksame Stoffe: Molybdän, Wolfram, Uran, Chrom, Mangan, Arsen, Antimon, Tantal, Niob, Wismut verwenden

und gegebenenfalls zur Erhöhung der Wirkung noch: Mangan, Beryllium, Aluminium, Titan, Eisen, Kupfer, Zirkon, Zink, Blei, Silber, Cer, Nickel, Kobalt, Bor, seltene Erden zugesellen.

Als Verdünnungsmittel verwendet man sehr fein pulverisierte Kieselgur, Fullerden, Talkum, katalytisch wirksame Basenaustauscher, Steine, Mineralien, Tuff, Lava, Straß, Grünsand, Schlackenwolle, Schlacke, Zement, Silikagel, Quarzfiltersteine,* gebrannte Steine, Silikate, Glas, Graphit, quarzhaltige Stoffe, Bimsstein, Metallpulver, Metallegierungen, Porzellan usw.

Als Stabilisatoren gegen Temperaturen bis zu 650° C dienen 5—10 proz. Lösungen von Salzen des Kupfers, Nickels, Kalziums, Strontiums, Eisens, Silbers oder Titans.

Derartige Katalysatoren wirken bei 450—500° C unter Erzielung einer 96—98 proz. Ausbeute (von der theoretischen Ausbeute) aus 7—9 proz. Röstgasen.

Sodann benutzt die genannte Firma als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxydkatalyse Kontaktmassen, die wenigstens einen mehrfach zusammengesetzten Zeolithen enthält, dessen eine chemisch gebundene Komponente katalytisch wirksam ist (Ö. Pat. 116 360; Am. Pat. 1 675 309 [Alphons O. Jaeger]; Fr. Pat. 641 619; Brit. Pat. 296 048).

Diese Kontaktmassen entstehen auf die verschiedenste Weise, insbesondere durch Zusetzen von Metallsalzen zu den Metallaten und Silikaten in der Weise, daß jederzeit der Alkaligehalt der letzteren im Überschuß vorhanden ist.

Jedes Metall, das wasserlösliche Alkalimetallate bildet, kann Verwendung finden, ebenso mehr oder weniger amphotere Metallkomplexverbindungen.

Unter Metallaten versteht man im Sinne der Erfindung alle jene Metallsalze, bei denen das Anion durch eine Metallsäure gebildet wird, gleichgültig ob dieser Säure ein Metall mit stark oder schwach amphoteren Eigenschaften zugrunde liegt.

Von den metallatbildenden Elementen können u. a. Anwendung finden: Aluminium, Chrom, Zink, Vanadin, Beryllium, Zinn, Palladium, Platin, Titan, Wolfram, Blei, Bor, Molybdän, Uran, Tantal, Kupfer, Nickel, Eisen, Kobalt, Silber, Cadmium, Mangan, Zirkon, Thorium, Cer.

Das Alkalikation kann durch andere Metallkationen, z. B.: Ammoniumgruppe, Kupfer, Silber, Gold, Beryllium, Magnesium, Kalzium, Zink, Strontium, Kadmium, Barium, Aluminium, Titan, Zirkon, Zinn, Thorium, Vanadin, Chrom, Uran, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium, Platin ersetzt werden.

Die Silikatkomponente besteht aus irgendeinem Alkalisilikat oder aber einem in Alkali löslichen sonstigen Silikat, oder es kann ein Teil dieser Komponente durch ein Alkalisalz der folgenden Säuren ersetzt werden: Schwefelsäure, Stickstoff enthaltende Säuren, Zinn-, Arsen-, Antimonsäure.

Zur Bildung salzähnlicher Stoffe können Säuren oder Salze von Vanadin, Wolfram, Uran, Chrom, Molybdän, Mangan, Arsen, Schwefel und Chlor verwendet werden.

Beispiel: Man rührt 16 Teile Vanadinsäure mit 300 Teilen Wasser zu einer halbflüssigen Mischung an und säuert diese sodann mit Schwefelsäure an. Die Mischung wird hierauf zum Sieden erhitzt, und ein kräftiger Strom von Schwefeldioxyd durch die heiße Lösung hindurchgeschickt. In kurzer

Zeit bildet sich blaue Vanadylsulfatlösung. Ist der Überschuß an Schwefeldioxyd verkocht, dann teilt man die blaue Lösung in zwei Teile (2 : 3).

$^3/_5$ der Lösung werden mit konzentrierter Kalilauge vorsichtig behandelt, bis eine klare braune Kaliumvanaditlösung entstanden ist. Dann löst man 140 Teile Kaliwasserglas von 39° Bé in 500 Teilen Wasser und gibt in diese Lösung unter kräftigem Rühren das Kaliumvanadit. Die Mischung erwärmt man dann vorsichtig und führt ihr die restlichen $^2/_5$ des Vanadylsulfats in dünnem Strom zu, wobei die Masse zuerst zu einem graugrünen Gel erstarrt, wonach sie bei weiterem Rühren in eine leicht filtrierbare, granulierte Masse übergeht.

Die Menge des in den Lösungen verwendeten Alkalis ist so zu wählen, daß die Mischung schwach alkalisch oder neutral gegen Phenolphthalein bleibt.

Bei mehr Alkali verzögert sich die Fällung, die beschleunigt werden kann durch Zusatz verdünnter Säuren oder saurer Salze.

Das Reaktionsgemisch läßt man abstehen und dekantiert es dann ab, gießt es ab und wäscht es mit Wasser.

Der unter 100° C getrocknete Preßkuchen enthält drei komponentenhaltige basenaustauschende Stoffe, die Siliziumdioxyd und Vanadintetroxyd aufweisen. Er wird in Stücke zerbrochen oder mit Wasser befeuchtet, wodurch er in Körnchen zerfällt. Das Endprodukt ist ein lichtgrauer, harter Körper mit muscheligem Bruch und basenaustauschenden Eigenschaften.

Es wird geraume Zeit auf 400—500° C in verdünnten Verbrennungsgasen erhitzt.

Weiterhin ist hier noch das Verfahren des Am. Pat. 1 741 310 (A. O. Jaeger [Selden Co.]) zu nennen, gemäß welchem die katalytische Schwefeldioxydoxydation mit Hilfe einer Kontaktmasse vorgenommen werden soll, die wenigstens einen mit Säure oder sauren Salzen ausgelaugten Basenaustauscher enthält.

Diese Säureauslaugung greift gewöhnlich zuerst die Austauschbasen des Basenaustauschers an und muß solange fortgesetzt werden, bis ein Teil oder die ganze Menge dieser Basen entfernt ist, worauf nur noch der nicht austauschfähige Kern des Basenaustauschers zurückbleibt.

Wird diese Säurebehandlung weiter fortgesetzt, so werden auch die mehr basischen Anteile des Kerns ausgelaugt.

Man kann katalytisch aktive Komponenten mit den verdünnten oder unverdünnten Basenaustauschern vergesellschaften:

1. durch Impfen oder Imprägnierung des Basenautauschers mit obigen Komponenten.
2. Durch homogenes Einverleiben von Verdünnungsmitteln, die mit obigen Komponenten imprägniert sind.
3. Durch Bilden eines Teiles des nicht austauschfähigen Kernes des Basenaustauschers auf chemischem Wege.
4. Durch chemische Bindung obiger Komponenten entweder während oder nach Bildung des Basenaustauschers.

Beispiel: 2,2 Teile Ammoniumvanadat mischt man mit einer Lösung von 0,77 NaOH in 25 Teilen Wasser und kocht das Gemisch bis zum Aufhören des Ammoniakgeruches. Dann setzt man etwa 65 Teile Wasser zusammen

mit 9,7 Teilen Wasserglas von 38° Bé zu der Lösung und hält den Wassergehalt durch weiteren Zusatz während des dauernden Umrührens aufrecht.

Dann wird das Reaktionsgemisch allmählich auf 65° C unter lebhaftem Umrühren erwärmt und verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen nach und nach zugesetzt, bis das Reaktionsprodukt und die Mutterlauge noch alkalisch gegen Lackmus reagieren. Der gelartige Niederschlag wird sodann von der Lösung getrennt, bei unter 100° C getrocknet, und die erhaltene farblose Masse entwässert.

An Stelle von unverdünntem Vanadinzeolith kann dieser mit sauren, widerstandsfähigen Füllstoffen (fein gepulverter Sand, quarzreiche Gesteine, Celiterde, kolloide Kieselsäure u. dgl.) verdünnt werden.

Sodann haben A. O. Jaeger und J. A. Bertsch (Selden Co.) zur katalytischen Verarbeitung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff Zeolithe, die frei von Platin sind, verarbeitet, und zwar können diese Gase geringe Mengen von Katalysatorgiften (außer Arsen) enthalten. Es ergab sich nämlich, daß diese Katalysatoren gegen die Kontaktgifte (bis auf das Arsen) beständig sind (Am. Pat. 1 695 285).

Jaeger hat übrigens über sein mit komplexen Vanadinverbindungen vom Typ basenaustauschender Körper arbeitendes Schwefelsäurekontaktverfahren eingehend berichtet[1]).

Nickelborsilikat als Katalysator bei der Schwefeltrioxydherstellung hat nach dem D. R. P. 298 981 die Permutit-Aktiengesellschaft empfohlen.

Vanadin enthaltende Zeolithe empfahlen schließlich die Monsanto Chemical Works als Katalysatoren für die Kontaktschwefelsäureherstellung (Brit. Pat. 266 007; Fr. Pat. 629 148).

p) Sonstige bisher nicht genannte Kontaktstoffe.

Kohle in Form von tierischer oder Holzkohle, oder auch von Koks verwendeten Schmersahl und Bouck als Schwefeltrioxydkontrakt (Brit. Pat. 183/1855).

Osmium und Ruthenium sind von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik als Ausgangsstoffe für katalytische Zwecke (Schwefeltrioxydherstellung) empfohlen worden (D. R. P. 292 242; Brit. Pat. 12 977/1913).

Sie imprägnierte u. a. Asbest od. dgl. mit einer alkalischen Kaliumosmat- oder Kaliumruthenatlösung, glühte und reduzierte die Massen.

Radium- und Poloniumverbindungen sind nach Hallock (Am. Pat. 930 471) gleichfalls als Katalysatoren für die Schwefeltrioxydherstellung geeignet.

Selen und Tellur sollen gegenüber dem Platin dadurch ausgezeichnet sein, daß sie gestatten, mit lediglich vom Flugstaub befreiten Röstgasen zu arbeiten. Zu beachten bei ihrer Verwendung ist, daß die Temperatur beim Kontaktprozeß jederzeit unter der Verflüssigungstemperatur gehalten werden muß. Zweckmäßig verwendet man eine Tellurmasse, die 5—15 % vom Gewichte

1) Ind. Eng. Chem. **21**, 627—632; vgl. ferner Chem. Trade Journ. **84**, 229, Jaeger und Bertsch.

des Tellurs Selen als Anreger enthält. Eine solche Masse wird in verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht, und mit letzterer wird Asbest getränkt, getrocknet und vorsichtig weiter erhitzt (C. Ellis, Ellis Foster Co. und Parsons, Am. Pat. 1 103 017).

Geringe Mengen von Schwefelsäure erhielt Blondeau bereits im Jahre 1849, wenn er Schwefeldioxyd mit Luft und Wasserdampf durch ein glühendes Porzellanrohr leitete[1]).

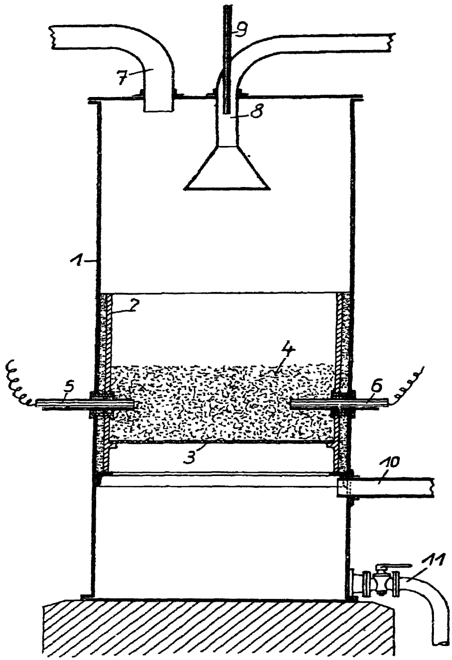


Abb. 27.
Schwefelsäure-Kontaktapparat nach D. R. P. 157 767.

Sodann versuchte Plattner die Durchführung des Verfahrens mit Hilfe von Schächten, die mit stückigem Quarz oder Kieselschiefer gefüllt wurden[2]).

Kieselsäure in Form von Quarz oder Kieseln wurde von Petrie gemäß Brit. Pat. 590/1852 und 2095/1856 auch zur Schwefeltrioxyderzeugung verwendet. Hier ist auch auf das Verfahren von W. Hunt (Brit. Pat. 1919/1853) hinzuweisen.

Jenaer Glas und glasiertes oder unglasiertes Berliner Porzellan werden erst bei 700° C und dann nur schwach katalytisch. Reines Siliziumdioxyd (Bergkristall) und amorphes Quarzglas wirkt bei 700° C bis zu einer Ausbeute von 10 %[3]).

Asbest schlugen Schmersahl und Bouck für das Kontaktverfahren als Katalysator vor (Brit. Pat. 183/1855).

Ferrosilizium verwendete A. von Graetz (D. R. P. 157 767; Brit. Pat. 7452/1904) für die katalytische Schwefelsäureanhydridherstellung als Kontaktstoff.

Bei der Ausführung des Verfahrens wurde zweckmäßig das schwefligsaure Gas bzw. Gasgemisch in die zwischen den Polen geschaltete Kontakmasse gesaugt, während man letztere gleichzeitig, z. B. durch Besprühen, mit dem erforderlichen Wasser versah.

Als sehr geeignete Kontaktsubstanz hatte sich Ferrosilizium in entsprechender Zerteilung erwiesen, welches durch geeignete Behandlung, z. B. mit Salpetersäure, von seinen bekannten Verunreinigungen zu befreien war.

1) Comptes rendus de l'Acad. des sciences **29**, 405.
2) Die metallurgischen Röstprozesse 1856, 334 ff.
3) G. Lunge und K. Reinhardt, Z. f. angew. Chem. **17**, 1041—51.

Die Verbindung der Kontaktsubstanz mit den Polen der Stromquelle vermittelte man am zweckmäßigsten durch in die Substanz hineinragende, für Schwefelsäure unangreifbare Elektroden, z. B. Kohlenstäbe, Blei, Gußeisen usw.; sollte die Schwefelsäure für bestimmte Zwecke dienen, z. B. zur Darstellung von Düngesalzen, so konnte man für die Elektroden Metalle verwenden, deren Sulfate die Verwendung der Schwefelsäure nicht beeinträchtigten.

Im unteren Teile eines hohen zylindrischen Gefäßes *1* (Abb. 27) war in einem nicht leitenden säurefesten Einsatz *2* (z. B. aus gebranntem Ton) auf einer säurefesten, durchlässigen Unterlage *3* (Rost, Sieb usw.) die Kontaktmasse *4* aufgefüllt, in die auf entgegengesetzten Seiten die Elektroden *5*, *6* (gut gegen die Wandungen abgedichtet) hereinragten. Durch die Decke des Zylinders ragte einerseits die Zuleitung *7* für das schwefligsaure Gas bzw. Gasgemisch, andererseits die in eine Brause endigende Wasserzuführung *8* herein. Sollte gleichzeitig auch Luftzufuhr stattfinden, so ließ man zweckmäßig die Luft, wie durch Rohr *9*, in das Wasserzuleitungsrohr oberhalb der Brause einströmen. Unterhalb der Kontaktmasse war ein Auslaß *10* für die entfallenden Gase und am Boden ein Abfluß *11* für die gebildete Schwefelsäure. Durch geeignete Vorkehrung wurde der Apparat frei von Druck gehalten.

Ferner hat sich Arsenpentoxyd im Gegensatz zum Arsentrioxyd, das in einigen bestimmten Fällen als Kontaktgift wirkt, als dem Vanadinpentoxyd oder dem Eisenoxyd usw. analog wirkender Katalysator für die Kontaktschwefelsäure erwiesen (Lunge und Reinhardt[1]).

Später fanden die Genannten, daß mit Arsenik beladenen Kiesabbrände bestenfalls etwa dieselben Umwandlungsgrade bei der Schwefeltrioxydherstellung erreicht werden, wie mit reinem Eisenoxyd[2]).

Durch Arsen verunreinigte Kontaktmasse braucht, ebenso wie beschädigte, höhere Temperatur (über 435° C), um vollkommen zu wirken!

Bei der Schroederschen Masse ist im Gegensatz zu dem Platinasbest eine genaue Temperaturregelung nicht erforderlich.

Auch die Phosphorsäure ist auf Asbest als Kontaktstoff für die Oxydation von Schwefeldioxyd mit einer Ausbeute von 90% des Dioxyds verwendet worden (Fr. Pat. 318 770, Compagnie Paris de Couleurs d'Aniline).

6. Die Vergiftung von Katalysatoren.

Die Vergiftung der Katalysatoren ist auf ein Überziehen der ersteren mit einem Fremdstoff (Flugstaub) oder auf ihre chemische Veränderung (Angriff durch arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, Siliziumwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Selen, Tellur usw.) zurückzuführen[3]).

1) Vgl. Opel, Chem.-Ztg. 1905, 757.
2) Z. f. angew. Chem. **17**, 1041—51.
3) Bredig und Müller von Berneck, Z. f. phys. Chem. **31** [1899], 284, 306; Bredig und Ikeda a. a. O. **37** [1901], 1; Knietsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34** [1901], 4081; K. A. Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **51** [1918], 837; W. Ernst, Z. f. phys. Chem. **37** [1901], 476; G. Lunge, Handb. der Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl. 1916, II, 1265, 1266, 1300, 1346, 1357.

Diese Vergiftung vermindert die Geschwindigkeit einer Reaktion.

Die Wirkung eines typischen Katalysatorgiftes hängt nach J. Langmuir[1]) von der Bildung eines beständigen Films ab, der sich auf der Oberfläche des Katalysators in Atomdicke abgelagert hat.

Schwefel und Wasser in Form von Dampf oder Schwefelsäurenebeln hindern die Reaktionstätigkeit bzw. bringen sie zum Stillstand je nach der Menge des Schwefels oder Wassers. Sehr starke Gifte sind: Arsen, Antimon, Selen und Tellur. Schon geringe Mengen dieser Stoffe stören die Wirksamkeit des Platins dauernd.

Antimon, Thallium und Tellur kommen nur bei sehr unvollkommener Reinigung der Kiesofengase als Gifte in Betracht. Das momentan die Kontaktsubstanzen vergiftende Arsen scheint mit der Zeit wieder zu verschwinden, besonders wenn Spuren von Feuchtigkeit in den Gasen enthalten sind.

Wasserdampfzusatz zu den gereinigten Kiesofengasen treibt daher das auf dem Platinkontakt niedergeschlagene Arsen aus (D. R. P. 135 887).

Winkler fand, daß eine Verringerung der Kontaktwirkung des Platins nur durch Asche, Staub, Ruß u. dgl. erfolgen kann.

Das Arsen schädigt die Kontaktmasse dauernd stark, während die anderen Verunreinigungen auf die Masse nur zeitweise einwirken, bei längerer Verwendung reiner Gase aber wieder entfernt werden.

Nach C. L. Reese[2]) wirkt hier das Wasser nicht als Kontaktgift, ebenso schaden Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Schwefel (in fein verteilter Form) nicht. Dagegen verschlechtern Chlorwasserstoffgas, Chlor und Siliziumtetrafluorid die Wirkung der Kontaktmassen erheblich (42—57 %).

Opel erklärte die Platinkontaktvergiftung durch Arsen als Folge der Bildung einer Verbindung von Arsentrioxyd und Schwefelsäureanhydrid, die einen glasartigen Überzug auf dem Metall bildet und daher rein mechanisch wirkt. Dieser Verbindung gab er die Formel $3\,As_2O_3 \cdot 2\,SO_3$[3]).

Nach Behauptung der Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Grillo hat Cl. Winkler bereits die schädliche Wirkung des Arsens beim Schwefelsäurekontaktverfahren[4]) festgestellt.

Knietsch[5]) hat diese Behauptung als unbewiesen in Zweifel gezogen.

Arsenwasserstoff wirkt ebenfalls schädlich auf die Kontaktkörper[6]).

Das Arsen, in Form von Arsentrioxyd vom Eisenoxyd aufgenommen, erhöht, falls es in verhältnismäßig großer Menge (2¾ % berechnet auf Arsen) darin enthalten ist, die katalytische Wirkung des Eisenoxyds beim Schwefeltrioxydverfahren. Damit ist der Beweis erbracht, daß das Arsen nicht auf alle Katalysatoren vergiftend einwirkt[7]).

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221—2295.
2) Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, 351 ff.
3) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl., II [1916], 1313; Chem.-Ztg. **29**, 757—758.
4) Z. f. angew. Chem. 1906, 712.
5) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl., II [1916], 1313.
6) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., 1. Abt., 144—145.
7) Lunge, Schwefelsäurefabrikation, 1916, II, 1347.

E. B. Maxted und A. N. Dimsby[1]) fanden, daß die Abnahme der Aktivität des Platins bei der Oxydation des Schwefeldioxyds bei 300° C — gemessen an dem Umsatz von Schwefeldioxyd im Gemisch mit Sauerstoff bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit — zunächst dem Gehalt des vergifteten Katalysators an Arsentrioxyd proportional ist, dann mit steigendem Arsentrioxydgehalt nur noch wenig abnimmt.

0,0016 g Arsentrioxyd auf 1 g Platin war erforderlich, um dessen Aktivität auf 50 % zu vermindern.

Die Vergiftung eines Katalysators wird gewöhnlich auf selektive Adsorption zurückgeführt[2]).

Salzsäuregas, Chlor, Siliziumfluorid wirken nur so lange schädigend auf die Kontaktstoffe, als sie im Gasgemisch sind, Arsentrioxyd und Blei dagegen dauernd[3]).

Nach A. Trumkin und A. Donde vergiften geringe Mengen Thioharnstoff das Platin vollkommen[4]).

Aktiver Stickstoff bewirkt eine Herabsetzung der katalytischen Wirkung von Metallen[5]).

U. Pratolongo[6]) hat die Katalysatorvergiftungen studiert.

Um die Röstgase von allen für das Platin schädlichen Bestandteilen zu befreien, unterwirft die Badische Anilin- und Soda-Fabrik die Gase einer sehr weitgehenden Reinigung durch Waschungen (D. R. P. 113 933).

Diese Reinigungsmethode war es, die die Verwendung von Platin als Kontaktkörper bei der Verarbeitung von Röstgasen erst für den Großbetrieb lebensfähig machte.

Nach dem Verfahren der Grasselli Chemical Co. (Am. Pat. 1 103 522) benutzte man Eisenoxyd, um aus den Röstgasen (im Gemisch mit Luft) bei 70—90° C den darin enthaltenen Arsenwasserstoff zu entfernen, worauf die Gasgemische über Platinkontakte geleitet wurden.

Da ein Sintern des Katalysators eine Verringerung seiner Oberfläche zur Folge hat, was wiederum die Wirksamkeit des Katalysators herabsetzt, so ist ein Überhitzen des Katalysators in der Praxis möglichst zu vermeiden[7]).

7. Die Regenerierung gebrauchter Kontaktmassen.

Wichtig für die Wirtschaftlichkeit des Schwefelsäurekontaktverfahrens ist es, die Kontaktmassen nach ihrem Gebrauch in bestimmten Zeitabschnitten von den aufgenommenen Kontaktgiften zu befreien und dadurch wieder wirksam zu machen.

Diese Regeneration wird entweder in dem Kontaktraum selbst oder außerhalb dieses vorgenommen.

---

1) Journ. Chem. Soc. London 1928, 1600—1603.
2) W. C. McCullagh Lewis, Journ. Chem. Soc. London **115**, 182—193.
3) L. Reese, Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 351—354.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **60**, 1816—20.
5) E. J. B. Willey, Nature **118**, 735.
6) Gazz. chim. ital. **48**, I, 121—192.
7) L. Wöhler, Habilitationsschrift 1901, 41.

Die in der Kontaktmasse abgeschiedenen Sublimate und flüchtigen Metalle (Arsen, Antimon, Quecksilber usw.) entfernt die Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo nach dem D. R. P. 115 333 mittels eines Chlorstromes im Kontaktapparat selbst. Zu diesem Zwecke wird zunächst der Schwefeldioxydstrom abgestellt, das im Apparat befindliche Schwefeldioxyd durch einen Luftstrom verdrängt und sodann dem letzteren Chlorgas aus der Bombe so lange zugeleitet, bis die aus dem Apparat austretenden Gase von obengenannten Stoffen nichts mehr enthalten. Zur Durchführung der Regenerierung genügt die Hitze des Kontaktapparates, ja, sogar auch eine etwas niedrigere Temperatur. Etwa in der Kontaktmasse enthaltende Oxyde können vor Einwirkung des Chlors zunächst durch Leuchtgas, Kohlenoxyd od. dgl. reduziert werden.

Ferner kann man behufs Regeneration der Kontaktmasse, diese auf einem zementierten Boden ausbreiten, mit einer Mischung von verdünnter Salz- und Salpetersäure und wenig Zucker zu einem steifen Brei anrühren, einige Tage sich selbst überlassen, und dann bis zur Entfernung des Wassers und der Säuren erhitzen, abkühlen und mahlen[1]). Auf diesem Wege regenerierte Masse wirkt zuweilen besser als frisch hergestellte.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning regenerierten die mit Arsen vergifteten Platinkontaktmassen in dem Kontaktapparate selbst dadurch, daß sie den heißen in den Kontaktraum antretenden Röstgasen Wasserdampf beimischten (D. R. P. 135 887; Brit. Pat. 4026/1902).

Hierbei wird die Kontaktmasse zunächst durch das an sich vergiftend wirkende Wasser in ihrer Wirkung beeinträchtigt; es entweicht aber mit dem aus dem Kontaktraum austretenden Gasen allmählich das gesamte Arsen. Findet sich im Kondensat kein Arsen mehr vor, wird trockene Luft durch die Kontaktmasse getrieben.

Um das von den Platinkontaktmassen aufgenommene Arsen unschädlich zu machen, brachte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik gemäß ihrem D. R. P. 148 196; Ö. Pat. 16 116 [R. Knietsch und M. Schratt] bei der Temperatur des Kontaktverfahrens mit trockenen Schwefeldioxyd in Berührung.

Das Schwefeldioxyd kann als solches oder im Gemisch mit anderen, wenig oder gar keinen Sauerstoff enthaltenden Gasen Verwendung finden und wird bei der Temperatur des Kontaktprozesses durch die Massen geleitet.

Ferner soll nach einem Vorschlage der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Platin aus dem gebrauchten Platinasbest quantitativ durch Behandeln mit einem Gemenge von feuchtem Chlor und Chlorwasserstoff mit nachfolgendem Auslaugen des erzeugten Platinchlorids, Niederschlagen als Kali- und Ammoniumplatinchlorid und Reduktion durch Natriumformiat gewonnen werden[2]).

Durch Gemische von Salpeter- und Salzsäuredämpfen fand nach der Erfindung von Kelsey, Depue und der New Jersey Zinc Co. (Am. Pat. 1 047 236) bei 425—550° C eine Regenerierung der Platinkontaktmassen statt.

1) G. C. Stone, Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, 350ff.
2) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1910, II, 1396.

Die Regenerierung von Platinkontaktmassen, die sich mit einer Kieselsäurehülle überzogen haben, kann mit Hilfe von verdünntem Königswasser durchgeführt werden[1]).

Erschöpfte Katalysatoren regeneriert man nach dem Vorschlage der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Ges. m. b. H. (Fr. Pat. 625 502) durch Hinzufügen von Kalziumoxyd, das mit den aufgenommenen Giften (z. B. Wasser) reagiert und die Zerkleinerung der Masse herbeiführt.

8. Die katalytische Herstellung von Ammoniak.

Die synthetische Herstellung des Ammoniaks ist im Hinblick auf die Reaktionsträgheit des Stickstoffs bei niederen Temperaturen und die geringe Verwandtschaft des Stickstoffs und Wasserstoffs bei hohen Temperaturen nicht leicht durchzuführen.

Allerdings wies Regnault experimentell nach, daß die Vereinigung dieser Elemente (Wasserstoff und Stickstoff) zu Ammoniak durch Behandeln mit elektrischen Entladungen möglich ist (vgl. auch Morren[2]).

Ferner gelang es H. St. Claire Deville[3]) mit Hilfe des Induktionsfunkens, aus einem Gemenge von Chlorwasserstoff mit Stickstoff und Wasserstoff in geeignetem Verhältnis Ammoniumchlorid zu erhalten.

Sodann stellte A. de Hemptinne[4]) fest, daß die Bildung von Ammoniak mittels Induktionfunken durch Druck und gesteigerte Temperatur erreicht wird.

F. Kuhlmann[5]) versuchte vergebens, freien Stickstoff mit Wasserstoff mittels Platinschwamm oder -schwarz zu Ammoniak zu vereinigen. Dies gelang auch nicht bei Anwendung von Wasserstoff im Entstehungszustande, denn Wasserdampf und Stickstoff über rotglühendes, pyrophorisches Eisen geleitet, ergaben kein Ammoniak. Dagegen erhielt er beim Überleiten von überschüssigem Wasserstoff mit beigemengtem Salpetersäuredampf über glühendes Platin Ammoniak. Wurde in diesem Versuch die Salpetersäure durch Untersalpetersäure ersetzt, so erhitzte sich das mit dem genannten Gemenge in Berührung kommende Platin unter Ausstrahlen eines lebhaften Lichtes und die Untersalpetersäure wurde in Ammoniak und Wasser übergeführt. Da auch bei ganz langsamer Gasentwicklung sehr heftige Explosionen auftreten, so muß dieser Versuch, ebenso wie der ebenfalls zu Ammoniak führende, mit Stickoxydgas und Wasserstoff ausgeführte vorsichtig vorgenommen werden. Ebenfalls eine reichliche Ammoniakbildung trat beim Überleiten eines Gemenges von Stickoxydulgas und überschüssigem Wasserstoff über erwärmtes Platin auf. Bei Ersatz des Platinschwammes durch Platinschwarz ging die Einwirkung der Gase aufeinander nicht so leicht und immer nur bei Anwendung von Wärme vor sich. Glühend wurde dabei das Platinschwarz niemals.

---

1) Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chem., 5. Aufl., 1. Abt., 144—145.
2) Compt. rend. de l'Acad. des sciences **48**, 342.
3) Compt. rend. de l'Acad. des sciences **60**, 317.
4) Bull. Acad. Roy. Belg. 1902, 28.
5) Ann. de Pharm. XXIX [1839], 285—287.

Weitere Ammoniakbildungen erhielt Kuhlmann beim:

Überleiten eines Gemisches von überschüssigem Stickoxyd und „Doppeltkohlenwasserstoff", durch Einwirken von Schwefelsäure auf Alkohol erhalten (Äthylen) über erhitztem Platinschwamm. Es entsteht hierbei Ammoniumcyanid, Wasser, Kohlensäure und Stickstoff.

Darüberleiten von einem Gemenge von überschüssigem Alkohol und Stickoxydgas über rotglühenden Platinschwamm. Man erhält Ammoniumcanid und -karbonat, Wasser und Kohle.

Darüberführen von Salpeterätherdampf über auf höhere (als 400° C) Temperatur. Es entstehen Ammoniumcyanid, Wasser, Methan, Kohlenoxyd und Wasser.

Als Gleichungen für die genannten Übergänge gibt Kuhlmann folgende:

$$N_2O_5 + 16H = N_2H_6 + 5H_2O$$
$$N_2O_4 + 14H = N_2H_6 + 4H_2O$$
$$N_2O_2 + 10H = N_2H_6 + 2H_2O$$
$$N_2O + 8H = N_2H_6 + H_2O$$
$$6CH_2 + 5N_2O_2 = (C_2H_2H_2 + N_2H_6) + 2H_2O + CO_2 + 6N$$
$$(C_4H_{12}O_2) + 3N_2O_2 = (C_2H_2H_2 + N_2H_6) + (CO_2 + N_2H_6) + 9H_2O + CH_4 + CO + 7C$$
$$(2C_4N_2H_{10}O_4) = (C_2N_2H_2 + N_2H_6) + 4H_2O + CH_4 + 4CO + C$$

G. S. Johnson[1]) stellte 1881 fest, daß sich Ammoniak bildet, wenn ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff über zur Rotglut erhitzten Platinschwamm strömt. Das gleiche tritt ein, wenn man Stickstoff in der Kälte über Platinschwamm strömen läßt, der mit Wasserstoff beladen ist. Die Ausbeute an Ammoniak betrug in der Stunde mehrere Milligramm. Hierbei mußte Stickstoff aus einer Lösung von Ammoniumnitrit oder Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid erzeugt und durch Eisensulfat von allen Oxyden befreit werden.

Stickstoff, der durch Überleiten von Luft über glühendes Kupfer hergestellt wird, bildet mit Wasserstoff kein Ammoniak, ebensowenig der aus wässeriger Lösung gewonnene, wenn er, bevor er mit dem Platin und dem Wasserstoff in Berührung kommt, auf Rotglut erhitzt wird. Johnson schließt aus diesen Resultaten auf die Existenz zweier Stickstoffmodifikationen, von denen eine als aktive anzusprechen ist.

Bei Wiederholung dieser Versuche durch L. Wright[2]) ergab sich, daß sich hierbei der Wasserstoff nicht mit Stickstoff zu Ammoniak verbindet.

Auch B. Baker[3]) vermochte Stickstoff und Wasserstoff bei Nacharbeitung der Versuche von Johnson nicht zu Ammoniak zu vereinigen. Dagegen gab Wasserstoff aus reinem Stickstoffoxyd in Gegenwart von erhitztem Platinschwamm Ammoniak. Darauf beruhe zweifellos der Irrtum Johnsons.

Auch K. J. Williams und Ramsay stellten fest, daß der aus Gemisch von Kaliumnitrit- und Ammoniumchloridlösungen durch Erhitzen erhaltene Stickstoff mit Wasserstoff beim Überleiten über erhitzten Platinschwamm nur geringe Mengen an Ammoniak gibt[4]).

1) Journ. Chem. Soc. **1** [1881], 128; Chem. News **43**, 42, 480.
2) Journ. Chem. Soc. 1881, 357.
3) Chem. News **48** [1883], 187—188.
4) Proceed. of the Chem. Soc. **2** [1886], 223—225.

Auch bei einem Druck von 50 Atm. in der Wärme findet eine katalytische Ammoniakbildung aus den Elementen nicht statt[1]).

Ferner findet eine solche beim Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über glühenden Natronkalk und gegebenenfalls Kienruß nicht statt[2]). Das gleiche ist bei Verwendung von verkohltem Weinstein und Kalziumoxyd als Katalysator der Fall[3]).

Schönbein behauptete, daß der Stickstoff sich mit den Elementen des Wassers zu Ammoniumoxyd vereinige[4]).

Weiterhin beschrieb 1863 Fleck seine Versuche über die Vereinigung der Elemente zu Ammoniak.

Er leitete Luft durch mit Holzkohle beschickte Eisenrohre. Das diesen Rohren entweichende Gas wurde durch ein Kalkhydrat enthaltendes Porzellanrohr, das auf eine zwischen Dunkel- und Hellrotglut liegende Temperatur erhitzt worden war, geschickt. Hierbei sollte sich Ammoniak in erheblicher Menge bilden.

Fleck[5]) gewann 5 g Ammoniak aus 500 l Luft, beim Leiten eines Stickstoff-Wasserdampf-Kohlenoxyd-Gemenges bei Dunkel- oder Hellrotglut über Kalziumoxyd.

Bei Wiederholung der Versuche von Fleck durch Weinmann[6]) und Mond[7]) gelang es nicht, Ammoniak zu gewinnen.

Weiterhin leitete Maxwell Lyle[8]) Gemische von Stickstoff und Wasserdampf über Legierungen von Antimon, Wismut, Arsen oder Zinn und Natrium, Kalium oder Zink.

Varrentrapp und Will[9]) vermochten durch Überleiten von Wasserstoff-Stickstoffgemischen über glühenden Natronkalk Ammoniak nicht zu erzeugen.

O. Loew[10]) erzeugte geringe Mengen von Ammoniak (neben salpetriger Säure) durch Überleiten von atmosphärischem Stickstoff über Platinmohr in Gegenwart von Lauge.

Perman (auch in Gemeinschaft mit Atkinson)[11]) sowie Haber und van Oordt[12]) fanden, daß Quecksilber, Eisen und Platin günstig auf die Erzeugung von Ammoniak aus den Elementen, Kupfer, Zink und Nickel usw. weniger günstig als das Eisen einwirken. Katalytische Wirkungen haben danach auch der großflächige Asbest und ebensolcher Bimsstein. Hierbei soll nach Permann die Gegenwart von kleinen Mengen Wasserdampf die Ammoniakbildung allein ermöglichen.

Der Schöpfer der modernen Ammoniaksynthese ist F. Haber, der 1903—1907 mit seinen Schülern dieses Gebiet systematisch bearbeitete.

1) Laroche, Schweigg. Journ. **1**, 123 und 172.
2) Will, Ann. **45**, 95.
3) Weinmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 976.
4) Journ. f. prakt. Chem. **41**, 225.
5) Bolleys Hdb. chem. Techn. II, **2**, 48.
6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 977.
7) Z. f. angew. Chem. 1898, 265.
8) Bull. Soc. Chim. **25** [1875] 427.
9) Ann. Chem. **39**, 266 ff.; Will, Ann. Chem. **45**, 95.
10) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**. 1443.
11) Chem. News **90** [1904], 13 und 182; Proceed. of Roy. Soc. Serie A, **76**, 167.
12) Z. f. anorg. Chem. **43**, 111—115, **44**, 342—378, **47**, 42—44.

Nach Haber und van Oordt (a. a. O.) führt das Massenwirkungsgesetz bei seiner Anwendung auf die Bildung von Ammoniak aus den Elementen zu der Beziehung:

$$K = \frac{C^2\mathrm{NH}_3}{\mathrm{CN}_2 C^3\mathrm{H}}$$

worin K die für eine bestimmte Temperatur und einen gegebenen Druck geltende Gleichgewichtskonstante und C die molekularen Konzentrationen der einzelnen Stoffe bedeutet.

Aus der Reaktionsgleichung

$$\mathrm{N}_2 + 3\,\mathrm{H}_2 = 2\,\mathrm{NH}_3 + 2 \times 11\,950 \text{ Kal}$$

geht hervor, daß die Ammoniakbildung mit einer Volumenverkleinerung verbunden ist, da ja 4 Vol. (1 Vol. N_2 + 3 Vol. H_2) nur 2 Vol. des Gases ergeben.

Als Katalysatoren verwendeten die Genannten teils Eisen, teils das träger wirkende Nickel. Auch bei Anwendung von Eisen war eine Temperatur um 1000° C erforderlich.

Der Katalysator war in zwei Porzellanrohren untergebracht.

Zu diesem Zwecke zersetzten sie durch Ätzkalk getrocknetes Ammoniakgas in einem im elektrischen Ofen hocherhitzten Porzellanrohr, an dessen heißester Stelle der Katalysator (fein verteiltes Eisen und Nickel) und das Ende des Thermoelements gelagert waren, in Wasserstoff und Stickstoff, wobei sich das Gleichgewicht einstellte. Das Abgas wurde mit $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ N-Schwefelsäure getrocknet und dann in ein zweites, dem beschriebenen analog eingerichtetes Porzellanrohr in demselben Ofen geleitet. Es bildete sich dann aus den Elementen wieder Ammoniak.

Bei gewöhnlichem Druck blieben von 1000 Teilen Ammoniak bei 1000 bis 1020° C nur 0,20 unzersetzt und bildeten sich statt 1000 Teilen nur 0,26 Teile Ammoniak.

Der Eisenkatalysator wurde aus Eisenoxalat im Ammoniakstrome erhalten. Als Träger des feinzerteilten Eisens wurde feinfaseriger, gereinigter Asbest verwendet. Die Temperatur lag nahe bei 1000° C.

Bei den mit Nickel durchgeführten Versuchen wurde reine Kieselsäure als Träger verwendet. Dieser Katalysator wurde durch Glühen von mit Nickelnitrat getränkter Kieselsäure im Wasserstoffstrom erzeugt.

<table>
<tr><th>Kontaktmetall</th><th>Übergeleitetes Gas in l</th><th>Von 1000 Teilen Ammoniak zerfiel nicht</th><th>Statt 1000 Teile Ammoniak wurden gebildet</th><th>Temperatur
° C</th></tr>
<tr><td>Eisen . . . . . .</td><td>14,95</td><td colspan="2">0,98</td><td>1057 ± 23</td></tr>
<tr><td>„ . . . .</td><td>17,948</td><td colspan="2">0,46</td><td>1037 ± 17</td></tr>
<tr><td>„ . . . .</td><td>15,706</td><td>0,20</td><td>0,26</td><td>1024 ± 19</td></tr>
<tr><td>„ . . . .</td><td>16,530</td><td>0,21</td><td>0,14</td><td>1010 ± 10</td></tr>
<tr><td>„ . . . .</td><td>13,786</td><td>0,23</td><td>0,16</td><td>1009 ± 6</td></tr>
<tr><td>„ . . . .</td><td>16,863</td><td>0,15</td><td>0,14</td><td>1016 ± 4</td></tr>
<tr><td>„ . . . .</td><td>11,830</td><td>0,20</td><td>0,21</td><td>1013 ± 17</td></tr>
<tr><td>Nickel . . . . .</td><td>12,173</td><td>0,25</td><td>0,11</td><td>1024 ± 18</td></tr>
<tr><td>„ . . . .</td><td>12,359</td><td>0,485</td><td>0,272</td><td>1020 ± 4</td></tr>
</table>

Danach ist der katalytische, synthetische Ammoniakbildungsprozeß aus den Elementen umkehrbar.

Haber schloß aus seinen Versuchen, daß sich das Ammoniak bei 1020° C im Gleichgewicht befindet, wenn von 1000 Mol 999,76 zerfallen sind.

Bei Anwendung von Eisen berechnete er das Ammoniakgleichgewicht für folgende Temperaturen:

Temperatur °C	Stickstoff	Wasserstoff	Ammoniak
27	0,37	1,12	99,51
327	22,82	68,46	8,72
627	24,95	74,84	0,21
927	25	75	0,024
1020	25	75	0,012

Die Festlegung des Ammoniakgleichgewichts haben ferner W. Nernst und F. Jost unternommen[1]). Sie wendeten bei ihren Versuchen höhere Drucke an. E. Maurer[2]) erklärte, daß in den von den vorher Genannten erhaltenen Zahlen eigentlich alles bereits enthalten gewesen ist, was die technische Durchführbarkeit der Ammoniakkatalyse als wissenschaftlich begründet erscheinen läßt.

Haber bestätigte die Resultate Josts, ging aber zur Verwendung höherer Drucke über. Die Praktiker hielten jedoch das Verfahren, im Hinblick auf die verhältnismäßig niedrigen Ammoniakkonzentrationen und die hohen Kosten (bereits 74,5 Atm. gelangten zur Anwendung) für nicht brauchbar.

1906 teilte W. Nernst Haber mit, daß er bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Stickstoff bei niedriger Temperatur und hohem Druck 3—4 mal kleinere Ausbeuten erhalten habe, als nach Haber und van Oordt zu erwarten gewesen sei. Daraufhin untersuchten F. Haber und R. le Rossignol[3]) nochmals das Ammoniakgleichgewicht in Gegenwart einer Reihe von Katalysatoren (Eisen, Nickel, Chrom, Mangan) und fanden die frühere Folgerung: „von beginnender Rotglut aufwärts vermag kein Katalysator mehr als Spuren von Ammoniak bei günstigster Gasmischung entstehen zu lassen, wenn man bei gewöhnlichem Druck arbeitet“ bestätigt. Auch bei stark erhöhtem Druck war die Gleichgewichtslage immer sehr ungünstig.

Damit wurden die von E. P. Perman[4]) erhobenen Bedenken gegen die Möglichkeit der Erreichung des Ammoniakgleichgewichts hinfällig.

F. Jost[5]) sorgte dafür, daß das Gasgemisch schnell aus der Gleichgewichtszone abgeleitet werden konnte: was mit Hilfe eines feinen Porzellanrohres ermöglicht wurde. Den vorderen Teil des Reaktionsrohres füllte er mit reiner Asbestfaser an zum Schutze des Katalysators infolge Verschleudertwerdens durch den Gasdruck.

1) Z. f. Elektrochem. **13**, 521, **14**, 373; Z. f. anorg. Chem. **57**, 414 und Jost, Dissertation 1908, 19.

2) Z. f. allg. und anorg. Chem. 1919, 273.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40** [1907], 2144—2154.

4) Proceed. Roy. Soc. Serie A **76** [1905], 167; Chem. News **90**, 104, 130 und 182.

5) Diss. 1908.

Aus einer Stickstoffbombe mit 100 Atm. Druck ließ er 20 Atm. in eine Wasserstoffbombe, die unter einem Druck von 60 cbm. stand, übertreten.

Der Stickstoff wurde in völlig sauerstofffreier Form verwendet, nachdem er im Gemisch mit Wasserstoff durch ein ½ m langes Kupferrohr, das auf 300° C erhitzten Platinasbest zwecks Reinigung enthielt, geleitet war. Die Abgase wurden durch Schwefelsäure hindurchgeführt und von Zeit zu Zeit einer Analyse unterworfen.

Die Tabelle enthält eine Anzahl der Resultate von 63 Bestimmungen.

Temperatur °C	Strömungsgeschwindigkeit in ccm pro Minute	Katalysator	Gaszusammensetzung	Gebildetes Ammoniak %	Druck p in Atm.	$\sqrt{K}\ \frac{p H_2^{3/2}\, p^{1/2} N_2}{PNH_3}\ T$ wobei p die Gaspartialdrucke, P der im Ofen herrschende Druck in Atm. sind
685	48,0— 4,8	Mangan	0,765 H_2 + 0,235 N_2	0,896—0,849	49,6—49,1	1 796— 1 875
809	179,0— 7,4	,,	0,76 ,, + 0,24 ,,	0,530—0,494	57,4—57,0	3 515— 3 800
809	92,1— 4,0	,,	0,765 ,, + 0,235 ,,	0,346—0,331	40,2—40,4	3 770— 3 939
836	64,3— 3,0	,,	0,765 ,, + 0,235 ,,	0,436—0,396	56,8—57,0	4 210— 4 721
876	75,0—13,8	Platin	0,65 ,, + 0,35 ,,	0,236—0,254	44,5—48,2	5 582— 6 280
920	54,0— 9,3	,,	0,82 ,, + 0,18 ,,	0,273—0,250	62,0—69,0	7 220— 7 813
920	63,0—16,5	,,	0,75 ,, + 0,25 ,,	0,221—0,230	53,0	7 483— 7 790
920	74,0— 6,9	,,	0,78 ,, + 0,22 ,,	0,290—0,325	69,5—74,5	7 393— 7 728
1000	37,5— 8,3	,,	0,82 ,, + 0,18 ,,	0,182—0,176	58,3—56,3	10 020—10 260
1000	120,5— 9,3	,,	0,65 ,, + 0,35 ,,	0,151—0,175	48,7—59,8	10 000—10 970
1000	146,0—22,6	,,	0,75 ,, + 0,25 ,,	0,053—0,061	16,4—18,8	10 050—10 100
1040	186,0— 8,8	,,	0,78 ,, + 0,22 ,,	0,179—0,182	68,0	12 080—12 270

Auch Eisen in feinverteilter Form wurde bei den Versuchen verwendet.

Weiterhin führten Haber und Le Rossignol[1]) sowie Haber, S. Tamaru und C. Ponnaz[2]) derartige Versuche bei 560—950° C unter 30 Atm. Druck durch.

G. Carrara (Fr. Pat. 591 384) stellte den Katalysator für die Ammoniaksynthese mit einer derartigen, geometrischen Struktur her, daß hierdurch eine sehr gute Durchlässigkeit neben einer sehr großen Oberfläche bei geringem Volumen gewährleistet ist.

Zu diesem Zwecke benutzte er sehr engmaschige, mit eingelagerten Fäden aus der Katalysatormasse hergestellte Roste, die als Träger für einen anderen pulverförmigen oder amorphen Katalysator dienten.

1908 begannen die Arbeiten Habers unter Mitarbeit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, die die technische Durchführung des Verfahrens erreichten.

Haber und Rossignol[3]) sowie Haber haben die synthetische Herstellung des Ammoniaks und die Übertragung dieses Verfahrens in den technischen Großbetrieb durch den Chemiker Bosch der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sowie seine Mitarbeiter beschrieben.

1) Z. f. Elektrochem. **14**, 181, 513.
2) Z. f. Elektrochem. **21** [1915], 89.
3) Z. f. Elektrochem. **19** [1913], 53; Chem. Ztg. 1914, 742.

Es handelte sich in erster Linie darum, einen Katalysator zu ermitteln, der bei möglichst niedriger Temperatur große Wirkung entfaltet, und durch Steigerung des Druckes die Ammoniakkonzentration zu erhöhen.

Für die Festsetzung des höchsten Arbeitsdruckes und die Wahl des Katalysators waren naturgemäß technische Gesichtspunkte maßgebend.

Als unterste praktisch brauchbare Temperatur ist diejenige von 500° C anzusehen. Bei 700° C ist die Gleichgewichtslage ungünstig und es finden Schädigungen des Katalysators statt.

Theoretische Ammoniakausbeuten.

Temperatur	500°	550°	600°	650°	700°
Druck: 100 Atm	11,0	7,0	4,5	3,0	3,2 Vol.-% Ammoniak
200 „	18,0	12,0	8,0	6,0	4,0

Mit verschiedenen Katalysatoren erhaltene Ammoniakausbeuten.

Katalysatoren	Überdruck Atm.	Temperatur ° C	Strömungsgeschwindigkeit in l pro Stunde	% Ammoniak im Abgas
Cer, Cer-Lanthan, Cer-Eisen, Cer-Mangan	50	700—800	wechselnd	0,19—0,33
1,3 g Manganpräparat (aus Manganamalgam im Vakuum erhalten)	163	665	6,0	3,30
	163	610—620	6,0	2,60
Uran (direkt im elektr. Ofen gewonnen, im Stickstoff-Wasserstoffstrom v. selbst in lockeres Pulver zerfallend	190	etwa 600	20,0	5,80
	190	580	3,0	7,00
	125	570	3,2	5,65
	125	505	25,7	6,54
	125	496	9,5	9,10
Dauerversuche	125	503—493	2,0	11,00—11,90
Wolfram (aus Wolframchlorid)	Günstige Ergebnisse			
Ruthenium	Nicht besonders vorteilhaft, da sehr teuer			
Osmium	Sehr guter Katalysator, dessen Wirksamkeit sich im Laufe des Verfahrens steigert			
	169	610	30	3,65
		521	kleine Geschwindigkeit	mehr als 9,0
	175	Dunkelrotglut	—	8

Osmium ist leider verhältnismäßig selten und daher recht teuer[1]).

Molybdän, Eisen sind gute Katalysatoren.

Letzteres stellt in besonderer Weise präpariert den Katalysator der Großindustrie dar.

1) Z. f. Elektrochem. 1913, 69.

Ruthenium gibt bei 450° C bereits unter 100 Atm. Druck Ammoniakkonzentrationen von 11—12 Vol.-%. Ruthenium ist aber noch seltener und teurer als Osmium, kommt daher als Katalysator im Großbetriebe nicht in Betracht.

Auch A. Bernthsen[1]) ist der Ansicht, daß frühere Forscher nur deshalb mit unedlen Metallen als Katalysatoren schlechte Erfahrungen gemacht haben, weil sie nicht giftfreie Kontaktmassen oder Gase verwendet haben.

Die bei den grundlegenden Versuchen von Haber, van Oordt, Le Rossignol, Bosch und Mittasch verwendete Laboratoriumsapparatur für die Ammoniakkatalyse ist in dem Buche von Muhlert, Die Industrie der Ammoniak- und Zyanverbindungen, 1910, und F. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie I (1914), 386 (E. Herre) erläutert.

Das Verdienst von F. Haber und Le Rossignol ist es, festgestellt zu haben, daß sich Stickstoff und Wasserstoff bei 500—600° C und 150 bis 200 Atm. Druck in Gegenwart eines Katalysators zu Ammoniak verbinden lassen[2]).

Dem Chemiker C. Bosch fällt das Verdienst zu, die Ergebnisse Habers zu einem praktisch brauchbaren Verfahren verarbeitet zu haben.

Eine Unzahl von Versuchen war erforderlich, um für die Ammoniaksynthese auf katalytischem Wege im Großbetriebe den technisch und wirtschaftlich brauchbaren Weg zu ermitteln.

Es handelte sich hierbei um die Feststellung der am besten hierzu geeigneten Katalysatoren, und um die Schaffung einer gegen die anzuwendenden Temperaturen und Drucke widerstandsfähigen Apparatur.

1912 war es der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auf Grund der Arbeiten von Bosch und Mittasch gelungen, die erste 1000 kg Ammoniak pro Tag liefernde Versuchsanlage fertigzustellen, der 1913 die Ammoniakfabrik folgte.

Das sogenannte Haber-Bosch-Verfahren, das heutzutage die Produktion von Ammoniak in größtem Maßstabe ermöglicht, ist bereits durch eine ganze Anzahl von Veröffentlichungen dem In- und Auslande zur Kenntnis gegeben worden[3]).

Den Umfang der nach diesem Verfahren erzeugten Ammoniakmengen läßt sich aus folgenden Angaben[4]) ermessen:

In den Ammoniakfabriken der I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Oppau bei Ludwigshafen und im Leunawerk bei Merseburg wurden täglich verbraucht:

2100 t	Steinkohle
1900 t	Koks
600 t	Braunkohlenbriketts
9000 t	Rohbraunkohle

an elektrischer Kraft: 800 000 kW.

1) Z. f. angew. Chem. 1913, I, 10.

2) Chem. Ztg. 1910, 345.

3) Z. f. angew. Chem. **1924**, 257; Z. des Vereins deutsch. Ingenieure, 1924, Nr. 1 und 2; Chem. and Met. Engin. **24**, 305, 347 [1921]; L'Ind. Chim. **8**, 44, 86, 121 [1921]; La Technique Moderne **1920**, 449; Chem. and Met. Engin. **26**, 245, 307, [1922].

4) B. Waeser, Stickstoffindustrie 1924, 61 ff.

Zum Antrieb der erforderlichen Pumpen, Kompressoren und anderen Arbeitsmaschinen dienten 210 000 PS.

Der früher auf dem Wege nach Linde aus Wassergas erzeugte Wasserstoff wurde später in Wasserstofferzeugern mittels Koks aus einer eigenen Kokerei gewonnen.

Im Leunawerk gewinnt man den Wasserstoff nur nach dem Kontaktverfahren, in Oppau das Stickstoff-Wasserstoffgemisch für die Ammoniaksynthese durch Verbrennen von Gemischen von Generator- und Wassergas und Entfernung der erzeugten Kohlensäure durch Waschen unter Hochdruck.

Die verwendeten Kontaktapparaturen sind so konstruiert, daß sie einen vollkommenen Wärmeaustausch ermöglichen.

Die eine Größe von $3 \times 6 \times 5{,}5$ m aufweisenden prismatischen Kontaktkammern werden durch Einblasen von verbranntem Generatorgas auf die Reaktionstemperatur gebracht und darauf gehalten.

Bei Anwendung von 200 Atm. Druck erhält man bei 600° C Ammoniakgas von der Konzentration 8—9 %.

Die Katalysatoren werden in Oppau selbst in besonderen Anlagen hergestellt.

Nach dem Bericht französischer Fachleute liefert das Werke Oppau täglich 300 t Ammoniak, das Leunawerk täglich 900 t, und die Selbstkosten für das Kilogramm Ammoniak betrugen 1913/14 70 Pfennig.

In Frankreich und England wurde nach dem Claude-Verfahren gearbeitet, das von G. Claude[1]) sowie von J. H. West[2]), C. Formenti[3]) und J. M. Graham[4]) beschrieben wurde.

Das größte der nach diesem Verfahren arbeitenden Werk scheint die Synthetic Ammonia and Nitrates Ltd. (Brunner, Mond & Co.) zu sein.

Die Abteilung T des amerikanischen Artillerieamts im Kriegsamt gab 1917 bekannt, daß nach einem Berichte von C. L. Parsons die synthetische Herstellung von Ammoniak nach einem Verfahren der General Chemical Co. bei erheblich niedrigeren Drucken, als bisher für erforderlich gehalten wurden, möglich sei[5]).

Ferner wurde in England nach dem Verfahren von E. B. Maxted[6]) und in den Vereinigten Staaten nach dem Verfahren von F. W. de Jahn (General Chemical Co., Am. Pat. 1 141 947, 1 141 948, 1 145 336 und 1 159 365) gearbeitet.

In Italien wird nach der Erfindung von Casale (Brit. Pat. 148 885/1920) und Fauser, sowie C. Toniolo (Officine Electroch. Rossi [Brit. Pat. 152 975/1919]) Ammoniak hergestellt.

1) Compt. rend. **169**, 649, 1039, **170**, 174—177, 274, **172**, 442, **173**, 681 und **174**, 157; Chim. et Ind. **3**, 5; Revue gén. des Sciences purs et appl. **32**, 534; Chem.-Ztg. 1920, 592, 804, 1921, 1182, 1922, 791 und 1924, 233; Z. f. kompr. u. flüss. Gase **22**, 1 ff.; Z. f. angew. Chem. 1923, 404, 1924, 76 und Metallbörse 1924, 817.

2) Chem. Age **5**, 665; Journ. Soc. Chem. Ind. **40**, R. 420; Chem.-Ztg. 1921, 1182.

3) Giorn. Ind. App. 1920, II, 312.
Journ. Ind. Eng. Chem. 1922, 791.
Journ. of Ind. and Engin. Chem. 9, 829—831.
Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 105; Journ. Ind. Eng. Chem. **14**, 791 [1922].

Eine Übersicht über die katalytische Ammoniaksynthese und die Ammoniakoxydation in theoretischer, technischer und wirtschaftlicher Hinsicht hat E. B. Maxted unter Mitteilung eigener, einschlägiger Erfahrungen gegeben[1]).

W. Nernst[2]) führte die Ammoniakbildung aus Wasserstoff und Stickstoff unter höherem Druck in dem von ihm konstruierten elektrischen Ofen (vgl. Abb. 28) durch.

In dem starkwandigen Eisenrohr *e* ist das mit Platindraht *h* umwickelte Porzellanrohr *p* untergebracht. Zwecks Wärmeschutzes und Abdichtung ist der Zwischenraum zwischen Porzellan- und Eisenrohr fest mit gebrannter Magnesia ausgefüllt. Eiserne Klappen k_1 und k_2 verschließen die Enden des Eisenrohres *e*, Bleiringe b_1 und b_2 dienen zur Dichtung. k_1 enthält die Kupferkapillare *a*, und steht mit einer ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff unter passendem Druck enthaltenden Bombe in Verbindung. Die beiden kurzen Kupferrohre t_1 und t_2 dienen zur Einführung des mit Porzellankapillaren isolierten und mit Siegellack gedichteten Thermoelementes *T*. Die Kappe k_2 enthält ein Ventil mit feiner Stellschraube *s*, das zur Regelung der Austrittsgeschwindigkeit der Gasmasse dient. Ferner befinden sich am Eisenrohr die Stutzen r_1 und r_2, durch die die Stromzuleitungen zum Platinofen isoliert hindurchgehen.

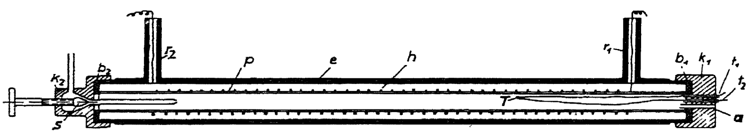


Abb. 28. Elektrischer Kontaktofen nach W. Nernst.

Als Kontaktstoff wurde Platinfolie verwendet.

L. Brunel und P. Woog[3]) haben völlig sauerstoff- und kohlensäurefreie Luft und gereinigten Wasserstoff nach Mischung im Verhältnis 1 Vol. N und 3 Vol. H über erhitzte Gemische von Thorium- und Ceroxyd, über Platinmohr auf Meerschaum fein verteilt, Palladium auf Bimsstein, gebrannten Kalk, Natronkalk, Chlorkalzium, Kalziummolybdat, wasserfreien Baryt und Strontiumoxyd, Mangandioxyd, Aluminiumphosphat, Magnesiumphosphat bei Temperaturen zwischen 15 und 350° C geleitet und vermochten die Bildung von Ammoniak nicht festzustellen.

Auch sehr fein verteilter Kohlenstoff (erhalten durch Zersetzung von Toluol oder Reduktion von Kohlenoxyd durch Nickel) gaben bei Temperaturen zwischen 170—285° C kein Ammoniak.

Ersetzten sie aber den Stickstoff durch Luft, so verbrannte ein Teil des Kohlenstoffs und die dadurch erzeugte Wärme führte zur Bildung von kleinen Mengen Ammoniak.

1) Journ. Soc. Chem. Ind. **36**, 777—782.
2) Z. f. Elektrochem. **13** [1907], 521—524.
3) Compt. rend. de l'Acad. des sciences **145** [1907], 922—924.

Eine sehr kleine Menge von Ammoniak entstand bei Anwendung von Nickeloxyd bei 180—200° C aus einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff.

Verwendete man den Katalysator in Petroleum (Siedepunkt 200—240° C) suspendiert, so bildeten sich regulär Ammoniak.

H. C. Woltereck[1]) fand, daß bei der Herstellung von Ammoniak aus seinen Elementen unter Verwendung von eisenoxydhaltigen Eisenfeilen Sauerstoff in freier oder gebundener Form zugegen sein muß, damit das durch den Wasserstoff reduzierte Oxyd durch den Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf von neuem oxydiert wird. Danach wirkt das Eisenoxyd nicht katalytisch, sondern chemisch, indem es im ersten Stadium reduziert, im zweiten wieder oxydiert wird. Es wurde z. B. Luft und ammoniak- und stickoxydfreies Leuchtgas in einer Menge von 26 zu 25,48 l auf 300—400° C heißes, gekörntes, kristallinisches Eisenoxydoxydul in einem 2 cm inneren Durchmesser aufweisenden Eisenrohr mit einer Geschwindigkeit von 310 ccm in der Minute geleitet. Nach 2½ Stunden wurde das absorbierte Ammoniak festgestellt und gefunden, daß 0,408 g Ammoniak (entsprechend 1,56 g Ammoniumsulfat) gebildet worden war. Auf den im Leuchtgas enthaltenen Wasserstoff (50 %) berechnet, ergibt dies eine Ausbeute von 6,3 % auf die in dem Gasgemisch enthaltene Gasmenge.

1905 wurden im Norden Irlands Werke errichtet, in denen das Verfahren von Woltereck[2]) unter Ersatz des Eisenoxyds durch Torf ausgeführt werden sollte.

9. Die Katalysatoren der Ammoniaksynthese.

a) Metalle der Platingruppe.

C. Baur[3]) stellte fest, daß, wenn man Stickstoff und Wasserstoff in einem kleinen Zylinder über Wasser oder verdünnter Salzsäure mit einer Anzahl platinierter Platinbleche unter einer Glasglocke stehen läßt, nach Wochen nur eine so geringe Ammoniakreaktion mit Neßlers Reagenz nachweisbar war, daß aus ihr nicht mit Sicherheit auf die Bildung von Ammoniak geschlossen werden kann.

Auch vermochte Baur beim Überleiten von Wasserstoff-Stickstoff (trocken oder feucht) bei 100° über Platinschwarz Ammoniakbildung nicht nachzuweisen. Aus der Tatsache, daß Chrom-, Molybdän- und Wolframnitrid in der Rotglut (Dunkelrotglut) Ammoniak in die Elemente zersetzen, schloß Baur, falls diese Wirkung auf Katalyse zurückzuführen sei, darauf, daß diese Stoffe bei geeigneten Temperaturen auch die Ammoniakbildung beschleunigen müßten.

Ein Beweis hierfür war nicht zu erbringen.

Wie aus dem Lehrbuch der anorganischen Chemie II, 79 von Graham-Otto hervorgeht, war man noch 1881 der Ansicht, daß sich Stickstoff und Wasserstoff unter Vermittlung von Platinschwamm nicht miteinander vereinigen lassen[4]).

1) Z. f. angew. Chem. **17**, 2 [1904], 1717.
2) Z. f. angew. Chem. **18**, 2 [1905], 1765.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34** [1901], 2385—2391.
4) F. Muhlert, Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen 1910, 119ff.

F. Hlavati (D. R. P. 275 343 und 277 054) empfahl als Kontaktstoffe für die Ammoniaksynthese Gemische von Titan mit einem oder mehreren zur Platingruppe gehörigen Metallen. Die Metalle schlägt man am besten auf Tuff, Asbest, Bimsstein oder Porzellan nieder.

Ferner benutzte er Gemische der Metalle der Platingruppe und solcher Metalle, die Stickstoff zu binden vermögen, die man zusammen zuvor auf die Träger niedergeschlagen hat (D. R. P. 275 663), zu dem beregten Zwecke.

Es zeigte sich ferner, daß diejenige Masse die beste Ausbeute liefert, die das Titan und Platinmetall im Verhältnis der Atomgewichte dieser Metalle enthält (48,1 Gew.-Teil Titan und 195,2 Gew.-Teile Platin) (D. R. P. 283 447).

Dowsongas von der Zusammensetzung:

Wasserstoff	14	Vol.-%
Stickstoff	43	,,
Kohlenoxyd	39	,,
Kohlendioxyd	4	,,

hat Schlutius (Brit. Pat. 2200/1903) gemischt mit Wasserdampf in Gegenwart von feuchtem Platin mit dunklen Entladungen in Ammoniumformiat übergeführt:

An Stelle von Dowsongas können auch andere industrielle Gase, z. B. ein Gemenge von Wassergas und Stickstoff angewendet werden.

Kühlt man den Entladungsraum unter 80° C ab, so bildet sich nur reines Ammoniak.

Katalysatoren, wie das wenig wirksame Platin, ferner Ruthenium, Osmium, Iridium, Rhodium erhalten nach dem D. R. P. 288 496 (Brit. Pat. 2392/1915) der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H. Chromoxyd in der zehn- bis zwanzigfachen Menge des Katalysators, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Stoffen als Unterlagen. Man erzeugt so sehr wirksame Kontaktmassen für die Ammoniaksynthese. Man tränkt z. B. Chromoxyd mit der wässerigen Lösung eines Salzes des Katalysatormetalles. Hierauf trocknet man die Masse im reinen trockenen Stickstoff-Wasserstoffstrom.

Ähnlich wirksame Katalysatoren erhält man, wenn man Magnesiumoxyd oder -karbonat in der zehn- bis zwanzigfachen Menge als Träger wählt (D. R. P. 289 105).

Auf Meerschaum fein verteiltes Platin diente L. Brunel und P. Woog[1]) als Katalysator bei der Einwirkung von Stickstoff auf Wasserstoff bei 150 bis 350° C.

Das Verfahren von H. Harter und J. M. Meyer (D. R. P. 378 290) zur Herstellung von Ammoniak mittels kolloidaler Kontaktmassen besteht in folgendem: Bimsstein, Diatomit oder ein anderer poröser Körper, der entweder indifferent ist oder auch selbst als Kontaktsubstanz wirkt, wird z. B. mit einer Platinchloridlösung getränkt, zur Trocknung gebracht und in bekannter Weise bis zur vollständigen Entfernung des Chlors einer Wasserstoffreduktion unterworfen. Die Masse wird dann mit einer Lösung von Ammoniumwolframat übergossen und das Ganze wiederum bis zur Trockne eingedampft.

1) Compt. rend. de l'Acad. des sciences **145**, 922.

Die so hergestellte Masse wird kurze Zeit bei hoher Temperatur geglüht und in einer Pulvermühle zu feinstem Pulver gemahlen.

Dieses Pulver wird dann in eine Plausonsche Kolloidmühle (vgl. Chemiker-Zeitung 1920, S. 555) mit oder ohne Dispersionsmittel gebracht, wo die Masse mit sehr großer Umlaufsgeschwindigkeit in die Kolloidform übergeführt wird. Gleichzeitig mit dem Kolloidmahlen wird das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch eingeführt, und die Vereinigung des Stickstoffs und Wasserstoffs gelingt bei Drucken bis hinunter zu 10—30 Atm. und häufig, ohne daß äußere Wärmezufuhr nötig ist; es genügt vielfach die durch die Zerkleinerung der Masse erzeugte Wärmemenge.

Um durch die rasche Bewegung der Gase eine Fortführung der Kontaktmasse aus den Mühlen zu verhindern, schaltet man zweckmäßig mehrere derartige Zerkleinerungsvorrichtungen hintereinander. Hierbei geht nur der erste Apparat mit der angegebenen Geschwindigkeit unter gleichzeitiger Einleitung des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches im bekannten Verhältnis, während die dahinter geschalteten Apparate eine etwas geringere Geschwindigkeit besitzen.

Man kann auch zweckmäßig zuerst mehrere derartige Mühlen parallel schalten, derart, daß das Reaktionsprodukt mit den noch unveränderten Gasen aus dem ersten Satz Mühlen in einen Absorber und von diesem in den zweiten Satz Mühlen von der gleichen Anzahl geleitet wird. Die Zahl der Mühlen der einzelnen Sätze wird sich dann später zweckmäßig vermindern, weil die Gase mehr und mehr in Ammoniak umgewandelt werden. Durch Verringerung der Zahl der Mühlen wird die Gasgeschwindigkeit in sämtlichen Gruppen im wesentlichen gleich gehalten, auch wenn die Gasmenge selbst sich naturgemäß verringert.

Sollte die Kontaktsubstanz allmählich von dem ersten Apparat in den anderen übergeführt sein, so braucht man nur das Gasgemisch in entgegengesetzter Richtung durch die Apparatur zu leiten, wobei natürlich auch die Umlaufsgeschwindigkeit in entsprechender Weise zu ändern ist.

Durch die überaus feine Verteilung des Kontaktkörpers, die stets wechselnde Oberfläche und die innige Berührung der Gasmoleküle mit den feinsten Teilchen der Kontaktmasse wird praktisch eine überaus große Oberfläche geschaffen, an der die Berührung des Gasgemisches mit der Kontaktmasse vor sich geht. Die Kontaktmasse erhält eine bisher unerreichte aktive Form, wodurch es ermöglicht wird, das Verfahren bei relativ sehr niedrigem Druck und bis zur vollständigen Abwesenheit von zugeführter äußerer Wärme nur mit der entstehenden mechanischen Wärme durchzuführen.

An Stelle der zusammengesetzten Kontaktsubstanzen können auch geeignete einheitliche Körper benutzt werden.

Ferner benutzte A. Matignon Palladium (auf einem Träger feinverteilt) zur Ammoniaksynthese bei etwa 450° C (Schweiz. Pat. 57 895, D. R. P. 250 085 und 254 934).

Für die Ammoniaksynthese aus den Elementen erwiesen sich die Legierungen des Palladiums mit Edel- und unedlen Metallen, insbesondere mit Osmium, Titan, Vanadium und den Metallen der Eisengruppe nach F. A. Fahrenwald als geeignet (Am. Pat. 1 388 995). Am besten haben sich Netze aus Palladium-Nickel bewährt.

Ferner schlug M. Pier (Am. Pat. 1 157 253) Iridium und Rhodium als Kontaktmaterial zur Vereinigung der Gase Stickstoff und Wasserstoff vor.

Ruthenium oder dessen Verbindungen (Salze) hat sich als Katalysator bei der Ammoniaksynthese insofern gut bewährt, als hierbei niedrige Temperaturen (450° C) und ein Druck von nur 80 Atm. bereits 11—12 Vol.-% Ammoniak ergeben (Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, D. R. P. 257 997, Brit. Pat. 14 585/1912, Am. Pat. 1 199 534 [M. Pier, Dynamit-Aktiengesellschaft], Fr. Pat. 450 465, Schweiz. Pat. 62 345, Ö. Pat. 60 110).

Mit Osmium und Uran als Katalysator gelang F. Haber und R. le Rossignol bei 500° C und Drucken von etwa 200 Atm. aus Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak in technisch brauchbarer Menge in kontinuierlichem Betriebe zu gewinnen[1]).

Haber und Le Rossignol[2]) haben das Osmium in Form von Körnern von etwa 10 mm Länge und 4 mm Durchmesser angewendet.

Es wurden innerhalb von zweiundeinhalb Tagen gefunden:

Temperatur °C	Druck Atm.	Gasgeschwindigkeit 10³ ×	Prozente des gebildeten Ammoniaks
585	166	24	7,0
585	166	80	6,2
585	166	160	4,2
610	122	160	3,5
610	156	160	4,05
610	173	160	4,65
610	123	240	2,77

Ferner mit einem Osmium-Katalysator, dessen Körner 14 mm lang waren und einen Durchmesser von 4,5 mm zeigten.

Temperatur °C	Druck Atm.	Gasgeschwindigkeit 10³ ×	Prozente des gebildeten Ammoniaks
521	174	6,7	9,0
550	174	6,7	7,9
572	156	45,0	5,9
592	156	90,0	4,75

Osmium als solches oder in Verbindung oder Gemischen mit anderen Stoffen hat sich bei einem Druck von 175 Atm. und etwa 550° C als guter 8 Vol.-% Ammoniak liefernder Katalysator erwiesen (Badische Anilin- und Soda-Fabrik D. R. P. 223 408; Brit. Pat. 17 642/1909; Am. Pat. 971 501; Fr. Pat. 511 446; Schweiz. Pat. 81 117; Oe. Pat. 46 467.

Das Osmium kann man in einfacher und vorteilhafter Weise in Form seiner Alkalisalze, seiner Sauerstoffverbindungen (Kaliumosmat) auf Träger aufbringen und dann diese mittels Stickstoff und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur reduzieren. Als Träger werden Asbest, Meerschaum, Bimsstein, Schamotte, Aluminiumoxyd, Kieselgur, Kohle, schwammförmige Metalle usw. empfohlen (D. R. P. 272 637).

---

1) Z. f. Elektrochem. **16**, 244—246; Chem. Ztg. **34**, 345—346.

Osmium in Gegenwart eines Anregers (Alkali-, Erdalkaliverbindungen, Verbindungen der seltenen Erdmetalle, Kieselsäure, Tantal, Niob usw.) ergaben nach C. Bosch, A. Mittasch, H. Wolf und G. Stern (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) Ausbeuten von 8 % und mehr von Ammoniak bei seiner Anwendung als Katalysator bei der Behandlung von Stickstoffwasserstoffgemischen (Am. Pat. 1 068 969).

Wie E. Unger durch Versuche feststellte, ist die Rolle des Osmiums bei der Ammoniaksynthese aus den Elementen weder durch Bildung von Nitrid noch durch seine Wirksamkeit als Stickstofflösungsmittel zu erklären.

Molybdän zeigt bei der Ammoniaksynthese als Katalysator eine bessere Wirkung als Wolfram. Bei 500° C wirkt Molybdän schwach, bei 566° C führt Molybdän die Reaktion mit geringer Gasgeschwindigkeit zum Gleichgewicht, bei 603° C führt Molybdän die Reaktion mit großer Gasgeschwindigkeit zum Gleichgewicht[1]).

b) Eisen.

In erster Linie ist Ammoniak katalytisch aus seinen Elementen mittels metallischem Eisen als Katalysator hergestellt worden.

H. Hampel und R. Steinau[2]) empfahlen Wasserstoff im Entstehungszustande mit dem Stickstoff zur Vereinigung zu bringen. Sie leiteten daher Ammoniumchloriddämpfe bei erhöhter Temperatur über Eisen und sorgten dafür, daß Stickstoff unter erhöhtem Druck gegenwärtig war:

$$Fe + 2\,NH_4Cl = FeCl_2 + 2\,NH_3 + H_2.$$
$$3\,Fe + 6\,NH_4Cl + N_2 = 3\,FeCl_2 + 6\,NH_3 + 2\,NH_3.$$

Das Ferrochlorid wurde mit Ammoniak und Wasser unter Rückbildung von Ammoniumchlorid umgesetzt, das in das Verfahren zurückkehrte.

$$3\,FeCl_2 + 6\,NH_3 + 6\,H_2O = 6\,NH_4Cl + 3\,Fe(OH)_2$$

Trotz geringer Apparaturabnutzung und Erzeugung eines etwa 98 bis 99 % Ammoniak enthaltenden Gasgemisches bei 50 Atm. und 300° C hat das Verfahren Eingang in die Technik nicht gefunden[3]).

E. P. Perman[4]) fand, daß Eisen mit Stickstoff und Wasserstoff in der Hitze Ammoniak liefert. Er nimmt an, daß vorhandener Wasserdampf an dieser Ammoniakbildung schuld sei.

Diese Annahme widerlegten F. Haber und G. van Oordt[5]) an der Hand von Versuchen.

Woltereck benutzte Eisen in dünner Schicht auf Asbest für die katalytische Synthese des Ammoniaks, bessere Resultate gaben ihm die Oxyde des Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers, Kadmiums, Silbers, Bleis, Wismuts und Chroms[6]).

E. B. Maxted[7]) hat über die Synthese des Ammoniaks und die Oxydation des letzteren zu Salpetersäure berichtet. Auch er fand, daß Eisen, das zwei

---

1) Diss. Beiträge zur Ammoniakbildung durch Katalyse, Karlsruhe 1911.
2) Chem.-Ztg. 1918, 594.
3) Vgl. J. Fischer, Chem.-Ztg. 1919, 11.
4) Proceed. Roy. Soc. Serie A **76** [1905], 167.
5) Z. f. anorg. Chem. **47** [1905], 42—44.
6) Compt. rend. de l'Acad. des sciences **146**, 124—125.
7) Journ. of the. soc. of chem. ind. **38**, 1917, 777—782.

oder mehr Anreger enthält, ein geeigneter Katalysator für die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff bei 600—650° C und unter 180 Atm. ist.

Danach ergaben sich folgende Resultate:

Dauer der Berührung der Reaktionsgase mit dem Katalyten	Ammoniakgehalt des Gases in %	Ammoniakausbeute in kg pro Stunde auf den Kubikfuß des Katalysatorraumes
13 Sekunden	0,8	6,46
26 ,,	1,4	3,03
66 ,,	2,7	2,33
105 ,,	3,1	1,78
18 Minuten	3,7	0,89

Sodann wurde das erhaltene Ammoniak katalytisch oxydiert:

1. Nach dem Ostwald-Verfahren mittels Platinplug,
2. mittels elektrisch erhitzten Platinnetzes,
3. mittels Eisen und Eisen mit Aktivatoren.

Es wurden bei 1 erhalten 90% Ausbeute; aber hierbei ist die Temperaturregelung nicht leicht. Bei Verwendung von elektrisch erhitztem Platinnetz bietet das Verfahren Vorteile gegenüber dem Verfahren nach 1.

Die Ausbeuten nach dem Verfahren 3 waren die aus der folgenden Tabelle ersichtlichen.

Katalysator	Dauer der Gasberührung mit dem Kontakt in Sekunden	Ausbeute an Salpetersäure in %
Eisen	0,03	71,0
,,	0,02	82,5
,,	0,015	83,5
,,	0,012	82,5
,,	0,01	75,0
Eisen-Thorium	0,03	79,0
,,	0,02	88,5
,,	0,015	87,3
,,	0,012	82,0
,,	0,01	75,6
Eisen-Cerium	0,03	82,5
,,	0,02	87,5
,,	0,015	90,0
,,	0,012	87,0
,,	0,01	79,0
Eisen-Wismut	0,06	78,0
,,	0,02	90,0
,,	0,015	92,0
,,	0,012	93,4
,,	0,01	94,6
,,	0,0086	91,0

Katalysator	Dauer der Gasberührung mit dem Kontakt in Sekunden	Ausbeute an Salpetersäure in %
Eisen-Wolfram	0,03	80,3
,,	0,02	85,2
,,	0,015	89,3
,,	0,012	89,0
,,	0,01	89,0
,,	0,0086	83,0
Eisen-Kupfer	0,03	90,0
,,	0,02	92,0
,,	0,015	86,0
,,	0,012	75,4
,,	0,01	81,8
,,	0,0086	68,0
Eisen-Blei	0,03	80,0
,,	0,02	80,4
,,	0,015	81,4
,,	0,012	81,0
,,	0,01	81,8
,,	0,0086	79,0
Eisen-Antimon	0,03	80,5
,,	0,02	82,0
,,	0,015	82,5
,,	0,012	78,8
,,	0,01	75,0
Eisen-Kalium	0,03	75,0
,,	0,02	81,0
,,	0,015	83,0
,,	0,012	82,0
,,	0,01	77,4
Eisen-Uran	0,03	77,5
,,	0,02	81,0
,,	0,015	82,0
,,	0,012	78,5
,,	0,01	77,0
Eisen-Kalzium	0,03	36,0
,,	0,02	58,0
,,	0,015	64,0
,,	0,012	63,0
,,	0,01	57,0
Eisen-Zink	0,06	51,0
,,	0,03	62,0
,,	0,02	67,0
,,	0,015	60,0
,,	0,012	37,0
Eisen-Mangan	0,03	51,0
,,	0,02	65,0
,,	0,015	75,0
,,	0,012	79,0
,,	0,01	76,0
,,	0,0086	69,0

J. Maxted[1]) gewann bei einem Druck von 150 Atm. unter Anwendung von Eisen-Kali als Katalysator bei einer

Berührungszeitdauer von Sekunden	bei 530° C % Ammoniak	bei 580° C % Ammoniak
0,6	0,96	1,5
1,0	1,3	2,4
1,5	1,7	3,2
2,0	2,05	3,8

Mit 1,5 kg Eisen-Kali-Katalysator erhält man bei 150 Atm. und 580° C aus den Elementen 3,3 kg Ammoniak pro Stunde[2]).

Eisen gab als Katalysator in Form von Körnern mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $^1/_{10}$ Zoll (engl.) folgende Resultate bei der Ammoniakkatalyse nach E. B. Maxted[3]).

Temperatur °C	Druck Atm.	Gas-geschwindigkeit	Prozente des gebildeten Ammoniaks
505	150	10	11,1
530	150	50	6,9
530	150	100	5,6
530	150	200	4,3
530	150	300	3,8
530	150	400	3,2
530	150	500	3,0
530	150	600	2,7

Ferner bei 550° C mit einem Gemisch von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff.

Gasgeschwindigkeit $10^3 \times$	bei 50 Atm. Prozente an Ammoniak	bei 150 Atm. Prozente an Ammoniak	bei 180 Atm. Prozente an Ammoniak
20	2,2	4,85	6,7
40	1,2	3,7	5,4
60	0,8	2,9	4,5
80	0,65	2,25	3,9
100	0,55	1,8	3,5

Wie die Untersuchungen von A. T. Larson und A. P. Brooks[4]) ergaben, wirken Nickel und Kobalt bei 450—550° C praktisch nicht katalysierend bei der Ammoniaksynthese. Bei 550° C sind Molybdän und Wolfram am aktivsten, während Eisen und das Gemisch von Eisen und Molybdän bei 450° C des Temperaturoptimum bezüglich ihrer Aktivität aufweisen. Die katalytische Wirkung des Eisen nimmt rasch ab, besonders bei höheren

1) Journ. Soc. Chem. Ind. **37** [1918], 232.
2) Maxted, Journ. Soc. Chem. Ind. **39** [1920], 95—98.
3) Ammonia and the Nitrids 1921, 34.
4) Ind. and Eng. Ind. **18** [1926], 1305—1307.

Temperaturen. Oxyde des Aluminiums, Siliziums, Zirkons, Thalliums und Ceriums wirken als Anreger günstig auf Eisen. Auch die kombinierten Anreger Kalium-Aluminium und Kalium-Zirkon steigern die katalytische Aktivität von Eisenkatalysatoren.

J. A. Almquist und E. D. Crittenden[1]) haben Versuche gemacht, die die Ammoniaksynthese mit reinen Eisen- und angeregten Eisenkatalysatoren zum Gegenstande hatten. Hierbei stellten sie fest, daß die Aktivität von reinem Eisen mit dem Grade der Oxydation des geschmolzenen Eisenoxyds, aus dem es durch Reduktion erhalten wird, variiert. Anscheinend ist das Eisen aus Eisensesquioxyd das wirksamste. Kaliumoxyd dient nicht als Anreger für Eisenkatalysatoren. Lediglich in Gegenwart von schwer reduzierbaren Oxyden irgendwelcher saurer Natur kommt es als Anreger in Betracht.

Weiterhin berichtete Woltereck[2]) über Versuche:

Geringe Mengen an Ammoniak wurden beim Überleiten eines trocknen Gemenges von 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff bei 550° C über auf Asbest in dünner Schicht ausgebreitetes, reduziertes Eisen erhalten.

Bei Ersatz des Eisens durch Eisenoxyd findet eine stärkere Ammoniakbildung statt, die aber nach einiger Zeit ganz aufhört. Gleiche Resultate erhielt er bei Anwendung der Oxyde des Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers, Kadmiums, Silbers, Bleis, Wismuts und Chroms. Die besten Ammoniakausbeuten von den hierbei erhaltenen ergaben die Oxyde des Eisens, Chrom und Wismuts.

Bei Anwendung von Luft an Stelle von Stickstoff fand die Ammoniakbildung kontinuierlich statt. Die Zufuhr von Wasserdampf verbesserte die Ammoniakausbeute am meisten.

So gewann er aus 100 l Luft, die mit Wasserdampf bei 80° C gesättigt worden war, unter jeweiligem Überleiten von 78 Teilen Luft und 1 Teil Wasserstoff über ein oxydiertes und vor dem Versuche wieder (durch Kohlenoxyd) reduziertes Drahtnetz aus Eisen bei 300—350° C als Optimum in 4½ Stunden 204 mg Ammoniak.

Vorteilhaft ersetzte er das Eisen durch Koks oder Holzkohle. Dabei ergaben 80 g Koks bei der Verbrennung mit 868 l bei 80° C mit Wasserdampf gesättigter Luft in 47 Stunden 337 mg Ammoniak.

Noch bessere Resultate lieferte Torf; es wurden mit 441,2 g Torf 11 g Ammoniak erzeugt.

Zuckerkohle ergab bei 700° C nicht übersteigender Temperatur nur kleine Mengen Ammoniak.

Die Herstellung von Ammoniak durch Binden der Elemente Stickstoff und Wasserstoff, während sich letzterer im Entstehungszustande befindet, in Gegenwart von Eisenschwamm od. dgl. hat J. P. Rickman (D. R. P. 8238) in dem aus folgendem ersichtlichen Apparat vorgenommen.

Der Wasserstoff wird aus Dampf und der Stickstoff aus der Luft gewonnen. Zu diesem Zwecke wird eine Retorte angewendet, in welcher die Luft, der Dampf und die festen Körper vorteilhaft aufeinander reagieren können; während die Operation kontinuierlich vor sich geht, erhält die Retorte

1) Ind. and Eng. Chem. **18** [1926], 1307—1309.
2) Compt. rend. **146**, 124; Fr. Pat. 328 415 und 332 591.

eine schiefe Lage, so daß die festen Körper durch die Schwere niedersinken und keine leeren Räume entstehen, durch welche die Gase gehen können, ohne durch die feste Masse zu dringen.

Eine Anzahl dieser Retorten können zusammen in einem Ofen angebracht werden, in welchem die Temperatur derart reguliert wird, daß der Wasserdampf zersetzt wird.

Die geneigte Lage der Retorte hat den Vorteil, daß dadurch eine obere Seite von etwas niederer Temperatur als die untere Seite sich bildet, und daß die Zuführung des Materials am oberen Ende und dessen Entfernung von Zeit zu Zeit am unteren Ende erleichtert wird, so daß das Verfahren gewissermaßen kontinuierlich ist.

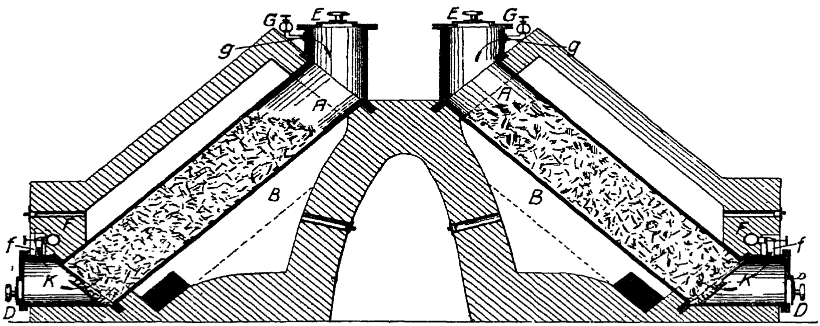


Abb. 29
Kontaktretorten zur Ammoniaksynthese nach D.R.P. 8328.

Der Apparat besteht aus einer Anzahl von Retorten *A A* (vgl. Abb. 29) welche in geneigter Lage in einem Ofen *B B* angebracht sind, der von jeder zweckmäßigen Form sein kann, um die Retorten und deren Inhalt auf einen Wärmegrad zwischen 550° und 800° C zu erhitzen. Die Retorten, welche vorzugsweise von elliptischem Querschnitt sind, können aus feuerfestem Material, wie Schamotte oder Eisen oder Eisen, mit Schamotte ausgefüttert, bestehen; gewöhnlich ist Eisen zweckmäßig. Am unteren Ende ist an jede Retorte eine Wand mit beweglichem Rost *K* angebracht, um die festen Substanzen *C* zurückzuhalten, sowie eine luftdicht verschließbare Tür *D*, welche geöffnet werden kann, um den Rost zu entfernen und die Retorte zu entleeren.

Das obere Ende jeder Retorte ist ebenfalls mit einer Tür *E* versehen, welche zum Füllen der Retorte geöffnet und dann luftdicht verschlossen wird. Ein Rohr *F* steht durch Zweigrohre *f*, mit Ventilen versehen, mit dem unteren Ende jeder Retorte in Verbindung, und ein Rohr *G* kommuniziert vermittels eines Zweigrohres *g*, mit Ventil versehen, mit dem oberen Ende jeder Retorte.

Diese sind mit Substanzen *C* angefüllt, die bei hohen Temperaturen leicht oxydierbar sind, wie z. B. Koks, Kohle und andere kohlenstoffhaltige Substanzen, Eisenschwamm und dergleichen.

Nachdem die Retorten bis auf 550° C erhitzt sind, werden die Ventile bei *f* geöffnet und eine Mischung von Dampf und Luft wird durch das Rohr *E* eingeführt. Um diese Mischung unter genügendem Drucke zu erhalten, führt man ein mit einem Dampfkessel verbundenes Rohr, in das Ende des Rohres *F*, in welchem sich Seitenöffnungen befinden, so daß beim Einströmen des Dampfes Luft durch die Löcher eingesogen und mit dem Dampf gemengt wird. Das Verhältnis der eintretenden Luft kann durch einen Schieber reguliert werden, den man mehr oder weniger über die Seitenöffnungen des Rohres schieben kann.

Das Gemenge von Luft und Dampf gelangt durch den Rost *K* und durch die erhitzte Masse *C*, und wenn nun die Ventile bei *G* geöffnet werden, so strömt in das Rohr *G* Ammoniak, kohlensaures Ammoniak oder ein Gemenge hiervon mit Dampf; das Ammoniak rührt von der in den Retorten stattfindenden Reaktion her, die von folgender Natur ist.

Der Sauerstoff der Luft und des Dampfes verbindet sich mit den heißen, festen Substanzen und der Stickstoff der Luft mit dem frei werdenden Wasserstoff des Dampfes und bildet Ammoniak.

Das Verfahren kann auch auf folgende Weise abgeändert werden.

Die Retorten werden mit kohlenstoffhaltigen Substanzen, die mit Alkali oder alkalischen Erden vermengt sind, gefüllt, und werden bis auf etwa 1000° C erhitzt, indem Luft allein durch das Rohr *F* eingeführt wird. Der Inhalt wird bis auf etwa 550° C abgekühlt und hierauf eine Mischung von Dampf und Luft oder von Dampf allein eingeblasen, wodurch die Bildung des Ammoniaks herbeigeführt wird.

Um die Geschwindigkeit, mit der die Luft und der Dampf eintreten, zu kontrollieren, können die gasförmigen Produkte aus der Retorte durch eine Pumpe oder einen Regulator herausgesogen werden, und es wird vorteilhaft sein, das Verhältnis der Luft zum Dampfe so einzustellen, daß ungefähr 5 Volumina Luft auf 12 Volumina Dampf eintreten.

Das Ammoniak oder dessen Mischung mit Dampf kann sofort beim Austritt aus dem Rohr *G* in Gestalt einer wässerigen Lösung kondensiert werden, oder es kann in schwefelsaures Salz oder Chlorid umgewandelt werden.

Auch bei diesem Verfahren wird das gebildete Eisenoxyd katalytisch wirken.

Ferner ist das D. R. P. 238 450 (Brit. Pat. 14 023/1910; Am. Pat. 1 006 200; Fr. Pat. 417 940; Schweiz. Pat. 51 948; Ö. Pat. 48 318) zu nennen, gemäß welchem F. Haber geschützt wurde, die Ammoniakbildung aus den Elementen mittels Katalysatoren in der Weise durchzuführen, daß er die Elemente bei erhöhter Temperatur (650—700° C) bei sehr hohen Drucken (100—250 Atm.) über Kontaktstoffe (Eisen, das durch Reduktion von reinstem Eisenoxyd gewonnen worden ist) leitet.

Die Erzeugung von Ammoniakkatalysatoren in der Weise, daß man Gemische von Oxyden (Hydrate oder wasserfreie Oxyde) von 2 oder mehr Metallen, wie Nickel, Kobalt, Kupfer oder Eisen, gegebenenfalls in Gegenwart von feinverteiltem Platin, Palladium, Silber oder Silberoxyd mit Wasserstoff reduziert, bildet den Gegenstand des Brit. Pat. 12 981/1913 (J. Dewar und A. Liebmann).

Während das von F. Haber und Le Rossignol[1]) bei 1000° C mittels Wasserstoff oder bei 900° C mittels Stickstoff-Wasserstoff aus reinstem käuflichen Eisenoxyd gewonnene reine Eisen bei der Ammoniakkatalyse nur sehr geringe Ausbeuten lieferte, wirkt das bei niedrigeren Temperaturen (nicht über 600° C) aus seinen Verbindungen hergestellte Eisen die Bildung des Ammoniaks aus den Elementen beschleunigend schon bei wesentlich unterhalb 900° C (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 247 852; Brit. Pat. 24 657/1911; Am. Pat. 1 158 167; Fr. Pat. 436 472; Schweiz. Pat. 57 299; Ö. Pat. 58 408).

Man kann reines Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd usw. in das Kontaktrohr einfüllen und das Stickstoff-Wasserstoffgemisch bei nicht über 600° C überleiten. Zweckmäßig wird das reine Eisen oder Eisenoxyd erst in Gegenwart von Sauerstoff erhitzt bzw. geschmolzen und dann reduziert.

Später ergab sich, daß die gleiche Wirkung erreicht wird, wenn man reines Eisen oder Eisennitrid verwendet, das bei über 600° C (800° C) aus Eisenverbindungen durch Ammoniak in der Weise gewonnen wird, daß bei der Reduktion für das Vorhandensein von mehr unzersetztem Ammoniak, als dem Gleichgewicht bei der entsprechenden Reduktionstemperatur entsprach, Sorge getragen war (D. R. P. 256 855; Am. Pat. 1 083 585; Fr. Pat. 436 472).

Ferner ergab sich, daß es, wenn das reine Eisen oder die reinen Eisenverbindungen mit Sauerstoff hoch erhitzt oder geschmolzen sind, nicht nötig ist, die Reduktion bei relativ niedrigen (nicht über 600° C liegenden) Temperaturen vorzunehmen, sondern daß in diesem Falle auch bei höheren Reduktionstemperaturen wirksame Eisenkontakte erhalten werden. Am besten führt man dann die Reduktion rasch aus (D. R. P. 259 702; Brit. Pat. 25 252/1911).

Ferner stellte sich heraus, daß die Wirkung dieser Katalysatoren sich noch dadurch steigern läßt, daß man sie zunächst auf hohe Temperaturen, zweckmäßig bis zum Schmelzen, bei Gegenwart von Luft, Sauerstoff oder Sauerstoff abgebenden Mitteln oder im Vakuum oder in indifferenten Gasen erhitzt, so daß das Endprodukt im wesentlichen nur aus Oxyden besteht. Vermutlich lösen sich dabei die Beimengungen in dem hocherhitzten Metalloxyd oder verteilen sich fein darin. Hierdurch entsteht bei der Reduktion ein im übrigen kaum wahrnehmbares Skelett innerhalb der Metallmasse, das ein Zurückgehen der Oberfläche und damit der katalytischen Eigenschaften wirksamst verhindert (D. R. P. 254 437; Schweiz. Pat. 55 478).

Weiterhin ergab sich (D. R. P. 258 146; Fr. Pat. 425 099), daß auch Verbindungen anderer Metalle günstige Wirkungen auf den Eisenkontakt ausüben.

Beispiele. 1. Eisenoxyd tränkt man mit einer Zirkonnitratlösung, dampft ein und reduziert im Wasserstoffstrom.

2. Käufliches 50 proz. Ferromolybdän wird in zerkleinertem Zustande durch Erhitzen an der Luft oxydiert und dann mit Wasserstoff reduziert.

Verwendet man Mischungen von Metallen oder Metallverbindungen, die unter den in Betracht kommenden Bedingungen Metalle bzw. Stickstoff- und Wasserstoffverbindungen von Metallen liefern, so erhält man dann gute

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1907, 2147; Z. f. Elektrochem. 1908, 190.

Resultate, wenn man die Mischungen so wählt bei der Herstellung von Katalysatoren, daß nebeneinander Metalle oder Metallverbindungen vorhanden sind, von denen die einen vorwiegend oder ausschließlich Wasserstoff, die anderen Stickstoff enthalten oder aufzunehmen vermögen (Brit. Pat. 21 151/1911).

Ferner fand die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, daß man die Wirksamkeit der Eisenkontaktmassen bei der katalytischen Ammoniakherstellung durch Oxyde, Hydroxyde, Salze oder sonstige Verbindungen der Alkalien, Erdalkalien und Erden wesentlich steigern kann. Zu vermeiden hierbei sind naturgemäß Verbindungen, aus denen unter den in Betracht kommenden Bedingungen Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Bor, Phosphor usw. an das Eisen übergehen können.

Auch bei den anderen Elementen der Eisengruppe[1]) wurde diese Tatsache festgestellt.

Man kann die genannten Zusätze dem fertigen Katalysator oder den zu seiner Herstellung dienenden Ausgangsstoffen zusetzen oder von Stoffen ausgehen, die diese Bestandteile bereits in inniger Mischung besitzen.

Beispiele: 1. Eisenoxyd wird mit 1—3 % Ätzkali in wenig Wasser gelöst, befeuchtet in den Ammoniakdruckofen eingefüllt, getrocknet und reduziert.

2. Man löst Eisen mit 10 % seines Gewichts Magnesia in Salpetersäure und dampft die erhaltene Nitratlösung ein, worauf durch Erhitzen die Nitrate in Oxyde übergeführt und reduziert werden.

Mit einem solchen Katalysator kann man z. B. bei 500—550° C leicht das 10—100 fache der mit Eisen erhältlichen Mengen Ammoniak gewinnen (D. R. P. 249 447; Fr. Pat. 425 099; Schweiz. Pat. 53 583; Ö. Pat. 60 255).

Sodann leitet die Genannte auf die aus Gemischen von Metallen bzw. deren Wasserstoff- oder Stickstoffverbindungen bestehenden Katalysatoren, die Stickstoff oder Wasserstoff aufzunehmen vermögen, diese beiden Gase abwechselnd (D. R. P. 260 992; Ö. Pat. 60 256).

Weiter wurde gefunden, daß in solchen Fällen, in denen gleichzeitig Aktivatoren und der Giftwirkung fähige Elemente in dem Kontaktstoff enthalten sind, die Ausbeute unter Umständen mehr oder weniger schnell zurückgeht. Das kann man vermeiden oder stark verlangsamen, wenn man hierbei die Katalyse bei tunlichst niederer Temperatur (z. B. 450° C) vor sich gehen läßt (D. R. P. 276 133).

Ferner wählte die genannte Firma solche Mischungen von Metallen bzw. Körpern, die unter den in Betracht kommenden Verhältnissen Metalle bzw. Stickstoff- oder Wasserstoffverbindungen von Metallen liefern, daß nebeneinander Metalle bzw. Körper vorhanden sind, von denen die einen für sich vorwiegend oder ausschließlich Wasserstoff, die anderen Stickstoff enthalten oder aufzunehmen vermögen (Molybdän + Nickel, Molybdän + Uran, Wolfram + Nickel) (D. R. P. 286 430).

Die Herstellung eines Katalysators aus geschmolzenem Eisen unter Zusatz von wenig (10 %) Kalk, Magnesia oder Alkalioxyd für die Ammoniaksynthese empfahl die L'Air Liquide (Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude gemäß dem Fr. Pat.

1) Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem. 1906, 487.

514 046). Dieses Verfahren wurde später (Fr. Pat. 29 659; Société Chimique de le Grande-Paroisse, Azote et Produits Chimiques) dahin verbessert, daß man Eisen oder Stahl, die schwer entfernbare Verunreinigungen enthalten, am besten heiß in Gegenwart von erhitztem Sauerstoff behandelt.

H. Harter und H. Braun verwendeten Stäbe oder Röhren aus Eisen, die durch Ziehen, Walzen oder Gießen unmittelbar aus metallischem Eisen hergestellt waren, zur Ammoniaksynthese.

Zweckmäßig wurden die Stäbe eine Zeitlang mit Wasserstoff oder einem Gemisch des letzteren mit Stickstoff bei hoher Temperatur behandelt und sodann teilweise oxydiert. Auch setzte man den Eisenstäben andere wasserstoffbindende Metalle (Platin, Palladium, Nickel usw.) zu, die die Oxydation beeinflussen.

Erhöht wurde die Ammoniakausbeute noch dadurch, daß dem geschmolzenen Eisen Oxyde, wie des Magnesiums, Bors, Wolframs, Molybdäns, Titans, Vanadiums usw., zugesetzt wurden, und zwar in Form feinster Pulver (D. R. P. 310 623; Ö. Pat. 92 368).

An Wasser vollständig freie Katalysatoren für die Ammoniaksynthese gewinnt die Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktiselskab durch Mischen von Metallen der Eisengruppe in flüssigem Ammoniak, Entfernen des letzteren und Erhitzen des Rückstandes in nicht oxydierender Atmosphäre (Fr. Pat. 582 650).

Ebenfalls Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Titan, Chrom, Molybdän, Wolfram usw., Cerium oder Legierungen der Metalle der seltenen Erden (Mischmetall) in Form der Nitride oder Hydride dienten F. J. Metzger zur Herstellung von synthetischem Ammoniak. Während der Durchführung des Verfahrens wird die Temperatur gewechselt, um den jeweiligen Katalysator aktiv zu erhalten (Am. Pat. 1 313 314). Ferner verwendet der Genannte diese Katalysatoren mit Hilfe von Paraffin, Kerosin usw. in flüssiger Form (Am. Pat. 1 313 315 und 1 313 316).

Dauerhaft und leicht regenerierbar soll der Katalysator sein, der nach der Erfindung von A. L. Davis und K. D. Jacob (United States of America) erhalten wird, wenn man das Gemisch von Ferrinitratlösung mit ammoniakalischer Ammonmolybdatlösung und destilliertem Wasser bis zum Sieden erhitzt, filtriert, den Rückstand auswäscht, glüht (500—800° C) und reduziert (Am. Pat. 1 386 555).

H. Harter (Albert T. Otto & Sons) erzeugt Katalysatoren für die katalytische Ammoniakherstellung, indem er z. B. Eisen in kleinen Mengen in einem feuerbeständigen Behälter (aus Schamotteziegeln) mit einer Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme (bei 1200—1400° C) zum Schmelzen bringt. Es bilden sich zwei Schichten, eine obere (leichtere), die aus geschmolzener Schamotte bestehende, und eine untere (schwere) aus Eisen. Beide Schichten werden miteinander durch energisches Rühren vermischt. Während dieses Rührens werden Metalloxyde (Kupfer-, Molybdän-, Wolfram-, Titan-, Vanadium-, Thorium-, Magnesiumoxyd, Kieselsäure u. dgl.) in die Schmelze eingebracht. Die erstarrte Masse enthält freies Eisen und Metallverbindungen.

Die Masse wird in Brocken- oder Flockenform übergeführt (Am. Pat. 1 550 805).

Katalysatoren für die Hochdruckammoniaksynthese gewinnen H. Härter und G. Oehlrich (D. R. P. 482 679) in folgender Weise.

Metallisches Eisen, am besten in Stabform, wird zuerst mit Eisenoxyde zusammen geschmolzen. In die Schmelze trägt man dann einen gewissen Bruchteil von durch Wasserstoff od. dgl. aus Oxyden (Wolfram-, Molybdän-, Titan-, Vanadin-, Tantaloxyd usw.) gewonnenes Metallpulver ein und bringt das Ganze dann nochmals zum Schmelzen. Diese Schmelze läßt man nunmehr unter beständigem Umrühren erkalten, schmilzt die erstarrte Masse wiederum im Knallgasgebläse und gibt eines oder mehrere solcher Metalloxyde hinzu, deren Metalle bereits in der Schmelze vorhanden sind, mit Ausnahme von Eisenoxyd, also die oben genannten, mit Wasserstoff erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen reduzierbaren Oxyde. Der Oxydzusatz kann selbstverständlich eines oder mehrere Oxyde enthalten. An Stelle der höchsten Oxydationsstufen kann man auch die bei obenerwähnter Reduktion erhaltenen niederen Oxyde in die Metallschmelze eintragen, also z. B. statt $WO_3 : W_2O_5$ oder WO_2 statt $TiO_2 : Ti_2O_3$ usw.

Es war zwar bereits bekannt geworden, Eisen mit Magnesium, Tonerde und Kieselsäure zu vermischen und das Gemisch mit einem Oxydationsmittel oder in einer oxydierenden Atmosphäre zu schmelzen.

Eine so erhaltene Kontaktsubstanz unterscheidet sich aber sehr wesentlich von der oben beschriebenen, und zwar sowohl in der Herstellungsart als auch in ihrer katalytischen Wirksamkeit.

Da das Schmelzen des nach dem bekannten Verfahren hergestellten Gemisches nur in einer ausschließlich oxydierenden Atmosphäre oder mit einem großen Überschuß eines Oxydationsmittels erfolgt, so besteht das Endprodukt nach dem Schmelzprozeß ausschließlich aus Oxyden, und zwar in dem erwähnten Falle aus Eisenoxyd, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd und Kieselsäure. Da diese Oxyde mit Ausnahme des Eisenoxydes praktisch mit Wasserstoff nicht reduzierbar sind, so besteht auch nach einer etwa erfolgten Reduktion des oxydischen Regulus mittels Wasserstoffs der endgültige Katalysator nur aus metallischem Eisen neben Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd und Kieselsäure. Andere Metalle, außer Eisen, sind also in der fertigen Kontaktmasse nicht vorhanden. Anders ist dies bei den nach dem obigen Verfahren hergestellten Kontaktsubstanzen. Bei diesem erfolgt das Schmelzen der Metalle nicht etwa wie bei dem bekannten Verfahren nach dem Vermengen der einzelnen Bestandteile zu einem einheitlichen Gemische, sondern in zwei getrennten Operationen, und zwar nicht in einer rein oxydischen Atmosphäre, sondern im Knallgasgebläse, also in einer größtenteils reduzierend wirkenden Atmosphäre, nachdem die bei verhältnismäßig hohen Temperaturen mit Wasserstoff reduzierenden Oxyde der Metallschmelze beigegeben oder in diese eingetragen worden sind. Nach dieser Arbeitsweise ist also ein großer Bruchteil der zum Schmelzen gebrachten Metalle in dem fertigen Schmelzprodukt auch ohne eine später erfolgende Reduktion als Metall enthalten. Eine besondere Reduktion, wie sie bei dem bekannten Verfahren vorgesehen ist, ist also hier nicht notwendig.

Entsprechend diesen grundsätzlichen Unterschieden sowohl in der Herstellungsart als auch in der endgültigen Zusammensetzung dieser Katalysatoren ist auch ihre katalytische Wirkung gegenüber den bekannten Kon-

taktsubstanzen ganz verschieden. So erhält man z. B. mit einem danach hergestellten Katalysator unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen dreimal soviel Ammoniak wie bei Anwendung eines nach dem bekannten Verfahren hergestellten Katalysators aus einem Gemisch von Eisen, Magnesium, Aluminiumoxyd und Kieselsäure.

Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß man die Metallpulver bei etwa 150 Atm. in Stäbe preßt und diese hiernach im Wasserstoffstrome bei 1200° und noch darüber sintert. Hierdurch erreicht man zwei Vorteile. Einmal werden auch die letzten Spuren der Kontaktgifte beseitigt, dann aber eignen sich derartig behandelte Metallformen viel besser zum Schmelzen, da in diesem Fall im Knallgasgebläse ein Zerspritzen, wie dies bei Pulverform stattfindet, vermieden wird und man auf diese Weise die zuzugebenden Mengen genau einhalten kann. Ein weiterer Vorteil der Anwendung der Metalle in Stabform oder in einer anderen stabileren als Pulverform besteht darin, daß das Metall in dieser Form und in dem gesinterten Zustande viel schwerer oxydierbar ist als in Pulverform. Infolgedessen können die Stäbe im Knallgasgebläse geschmolzen werden, wobei es vorteilhaft ist, den Wasserstoff im Überschuß zu halten, so daß man stets neben den Oxyden im Katalysator die entsprechenden Metalle vorfindet. Statt mit Wasserstoff kann das Schmelzen auch mit Azetylen erfolgen.

Auf der Beobachtung, daß sich die Wirkung von Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese, wie z. B. Eisen durch Anreger, steigern läßt, beruht die Erfindung A. T. Larsons (A. B. Lamb), gemäß welcher dem Katalysator Kalzium- oder Aluminiumoxyd zugesetzt und das Gemisch bei unter 600° C durch Wasserstoff reduziert wird (Am. Pat. 1 510 598).

Sodann schmolz er das Gemisch von Eisenoxyd, Magnesiumoxyd (1 %) und Kaliumoxyd (1 %) zusammen, kühlte die Schmelzen ab und ließ auf die Teilchen Wasserstoff bei 300—700° C einwirken (Am. Pat. 1 667 322 [Lazote, Incorporated]). In diesem Verfahren ersetzte er gemäß Am. Pat. 1 667 323 das Magnesium durch ein Erdalkalioxyd (Lazote, Incorporated).

Auch schmolz er das Eisenoxyd auf einem Magnesia enthaltenden Träger (Am. Pat. 1 671 345, Lazote, Incorporated).

Metallkörper (Eisen, Mangan) für die Ammoniaksynthese stellte L. H. Greathouse (Charles H. Keel) dadurch her, daß er Oxyde der betreffenden Metalle durch die Reaktionswärme exothermischer Reaktionen (infolge von Aluminiumzusatz) zum Schmelzen brachte und dann ein Reduktionsmittel auf die abgekühlten und gekörnten Schmelzprodukte einwirken ließ. Als Fluß- bzw. Schmelzmittel setzte er den Metalloxyden Kalzium-, Magnesium-, Kaliumoxyd u. a. zu (Am. Pat. 1 618 004).

Hier ist auch des Vorschlages von J. Lush (Technical Research Works Limited) zu gedenken, Metalle wie Eisen dadurch für die Ammoniaksynthese aktiv zu machen bzw. zu regenerieren, indem man ihre Oberfläche der elektrolytischen anodischen Oxydation unterwirft. Als Elektrolyt dient hierbei ein Salz der Alkalimetalle (Kaliumhydroxyd- oder -karbonatlösung). Die gebildeten Oxyde werden dann durch Wasserstoff reduziert (Am. Pat. 1 590 897).

Über Ferromangan leitete F. A. Mc Dermott[1]) Gemische von 3 Teilen Wasserstoff und 1 Teil Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen.

Bei Anwendung von käuflichem 85 proz. Ferromangan erhielt er bessere Ammoniakbildung als mit Platinasbest, Palladiumasbest oder reduziertem Eisen.

Wie die Badische Anilin- und Soda-Fabrik fand, muß man bei Anwendung von Metallen, deren Oxyde durch Wasserstoff reduziert werden können, als Katalysatoren (Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Wolfram) bei Temperaturen von etwa 600° C die Reaktionsgemische vor der Katalyse von Wasser und Wasser bildenden Beimengungen befreien. Man nimmt am besten hierzu erwähnten Palladiumasbest und dann gebrannten Kalk (D. R. P. 259 871 vom 20. Oktober 1911).

Röntgenographisch haben O. Eisenhut und E. Kaupp Eisenkatalysatoren verschiedener Zusammensetzung für die Ammoniaksynthese untersucht und gefunden, daß die katalytische Wirkung in engstem Zusammenhang mit der Bildung von reinstem α-Eisen steht[2]).

c) Eisenoxyd, -salze und Nickeloxyd.

H. C. Woltereck (D. R. P. 146 712) leitete ein mit Wasserdampf mehr oder weniger gesättigtes Gemenge von freiem Wasserstoff enthaltendes Gas mit Sauerstoff und Stickstoff (Luft) über ein etwa bis auf Dunkelrotglut erhitztes, als Sauerstoffüberträger geeignetes Metalloxyd (Eisenoxyd, Chromoxyd, Wismutoxyd usw.) und erhielt Ammoniak.

Gute Katalysatoren für die katalytische Ammoniakerzeugung gewinnt L. Casale durch Einwirkenlassen von verbrennender Kohle oder verbrennendem Aluminium, Kalzium, Magnesium, Ferrotitan, Ferromolybdän, Ferromangan oder Ferrosilizium auf Eisenoxyd od. dgl. (Fr. Pat. 570 967).

Behandelt man Späne, Platten oder Abfälle von Eisen nach dem Fr. Pat. 569 325 mit überschüssigem Sauerstoff, so erhält man nach dem Fr. Pat. 597 723 (Technical Research Works Ltd. und E. Josef Lush) geeignete Ammoniakkatalysatoren.

Den Ammoniakkatalysator Eisenoxyd veredelt er ferner, indem er es mit Hilfe einer Sauerstoff-Wasserstoffflamme oder auf elektrischem Wege zwischen wassergekühlten Eisenelektroden zum Schmelzen brachte (Am. Pat. 1 554 008 R. C. Tolman).

Ferner fügte er (Am. Pat. 1 555 505) den Katalysatoren ein Zirkonoxyd und ein basisches Oxyd (Kaliumoxyd) bei.

Für die Überdrucksynthese des Ammoniaks empfiehlt die L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude eine Kontaktmasse, bei deren Herstellung man zuerst unter der Einwirkung eines Sauerstoffstrahles eine bis auf Weißglut erhitzte Eisen- oder Stahlmasse abschmilzt und dann zwecks Überoxydation auf die Masse einen starken, umrührenden Sauerstoffstrahl einwirken läßt. Gegebenenfalls kann man bei der Überoxydation Alkali oder Erdalkalioxyd

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **33** [1911], 515.
2) Z. f. phys. Chem. **133**, 456—471.

zusetzen und die zweite Phase in einem Tiegel aus feuerfestem Material (Magnesia) durchführen (D. R. P. 476 380).

Nach dem Vorschlage der Ammonia Casale S. A. werden Eisenoxyde gegebenenfalls zusammen mit Oxyden verwandter Metalle (Titanhämatit, Chromeisenstein, Wolframit usw.) hergestellt, indem man den Oxyden Stoffe von so hoher Verbrennungswärme zumischt, daß sie beim Verbrennen mit Sauerstoffüberschuß die Masse auf eine Temperatur nahe oder gleich der Siedetemperatur bringen und durch Wasserstoff nicht reduzierbare Oxyde liefern. Als solche Zusatzstoffe kommen Magnesium, Aluminium, Kalzium, Silizium, Kalzium-, Magnesiumsilizid, Mangansilizid, Ferrosilizium, Ferrotitan, Ferromangan in Betracht (D. R. P. 487 306).

W. Schultze ermittelte, daß man gepulvertes Eisenoxyd, auch Hämatit oder Roteisenstein ohne Bindemittel zu porösen, für die Ammoniaksynthese geeigneten Körpern verformen kann, in denen die einzelnen Körner ihre gegenseitige Lage trotz aller Temperaturschwankungen behalten, wenn das gepulverte Material unter 800—1000 Atm. auf 500—750° C erhitzt wird (D. R. P. 498 732).

Die so erhaltenen Stoffe dienen dazu, Kohlenoxyd enthaltendes Gas mit Dampf miteinander zu Kohlendioxyd und Wasserstoff umzusetzen.

Es werden z. B. eiserne Nägel oder Bohrspäne oder beides in Salpetersäure gelöst. Ein passendes Verhältnis ist das von 150 kg Eisen in 1235 kg Salpetersäure von 40° Bé. Zu der so erhaltenen Lösung von salpetersaurem Eisen setzt man eine verhältnismäßig kleine Menge von Kaliumbichromatlösung, z. B. 26,5 kg Bichromat und 340 kg Wasser. Letzteres dient einerseits zur Lösung des Bichromats, andererseits zur Verdünnung der Säure. Hierzu gibt man langsam einen Überschuß an gemahlenem festen kohlensauren Magnesium, also an Magnesit. Etwa 1260 kg dürften genügen. Durch einen Teil des Magnesits wird das Eisen ausgefällt. Das so durch den als Fällungsmittel dienenden Teil des Magnesits niedergeschlagene Eisen schlägt sich auf dem Rest des Magnesits nieder, dessen Überschuß also einen Kontaktstoffträger bildet. Das hiernach erhaltene Erzeugnis ist ein poröser Schlamm, in dem noch das Reaktionswasser als Flüssigkeit enthalten ist. Es wird dann in einem Ofen mit Pfanne allmählich auf etwa 200—300° C erwärmt, um Wasser und einen Teil der Salpetersäure auszutreiben, und dann in einem Röstofen auf höhere Temperatur, etwa auf 700° C, erhitzt, bis die Dampfentwicklung im wesentlichen nachgelassen hat. Das so erhaltene Erzeugnis kann als eine Mischung von Eisen- und Magnesiumoxyden angesehen werden. Es besitzt die Eigenschaften einer harten und kratzenden Masse, die kleine Anteile Kali und Chrom aus dem Kaliumbichromat enthält. Das trockene Erzeugnis wird zerkleinert, bis es ganz durch ein 12-Maschen-Sieb geht, und dann in feste Stücke oder Tabletten gepreßt, zweckmäßig unter einem Druck von etwa 800—1000 Atm. Jede beliebige, geeignete Tablettpresse kann hierfür verwendet werden. Immerhin erscheint es nötig, besonders kräftig gebaute Pressen zu nehmen, damit sie bei dem harten und kratzenden Material gegen hierdurch zu befürchtende Zerstörungen genügend widerstandsfähig sind. Die Preßerzeugnisse erhalten zweckmäßig gewöhnliche Tablettenform mit zylindrischem Umfang und ausgebogenen Endflächen. Diese Form scheint stärker und weniger dem Zerbrechen oder Zerkrümeln

ausgesetzt zu sein, als Tabletten von Kugel- oder flacher Form. Eine Tablette von etwa 1 cm Durchmesser und etwa 0,5 cm Dicke in der Mitte sowie von etwa 0,3 cm Dicke am Rand, also von etwa 0,3 ccm Inhalt, wiegt ungefähr 0,5 g und ist die beste Größe für die fraglichen Körper. Der Grad der erfolgten Zusammenpressung ist auch daraus ersichtlich, daß 100 ccm des zu pressenden Materials etwa 60—70 g wiegen, je nach der Korngröße, daß aber 100 ccm des gepreßten Materials, ebenso gemessen, 100 g wiegen, während das spezifische Gewicht der Tabletten selbst etwa 1,65 ist. Die Porosität der Tabletten erhellt daraus, daß 1 ccm davon etwa 0,45 ccm Wasser absorbieren kann.

Auch kann man 300 g eiserne Nägel in einem geringen Überschuß von Salpetersäure lösen. Die Lösung von salpetersaurem Eisen wird dann in 45 l Wasser eingegossen, zu denen man vorher 3 l Ammoniakwasser von 26° Bé zugegeben hat. Dies Ammoniak erzeugt eine ähnliche Wirkung wie das Magnesiumkarbonar im ersten Beispiel. Das heißt, es bewirkt die Ausfällung von Eisenhydroxyd. Man läßt diesen Niederschlag absitzen und wäscht ihn durch Dekantieren mit Wasser. Dann filtriert man, trocknet und erhitzt auf 500° C. Das geglühte Material, das sich nun als grobes Pulver darstellt, wird mit 10 % seines Gewichts Wasser angefeuchtet. Man läßt es dann durch ein 20-Maschensieb gehen, trocknet bei 100° C, und wenn es trocken ist, preßt man es zu festen Körpern oder Tabletten wie nach Beispiel 1.

Man verwendet ferner als Ausgangsmaterial z. B. Hämatit, der Eisen in Form des Oxyds Fe_2O_3 enthält, und den man mit Ätzkali, Wasser und Magnesit mischt. Z. B. kann man 7,5 g technisches Ätzkali in Wasser lösen und mit 107,5 g Hämatit und 630 g Magnesit mischen, so daß ein gleichförmiger Brei entsteht. Die Masse wird im Dampfbad getrocknet und sodann im Muffelofen zuerst vier Stunden auf 500—525° C, dann zweiundeinehalbe Stunde lang bei 525—700° C, schließlich eine Stunde lang auf 700—715° C erhitzt. Das so geglühte Material wird hiernach in trockenem und zerkleinertem Zustand, wie vorhin beschrieben, zu Tabletten verpreßt. Auch nach diesem Beispiel bildet der Magnesit den Kontaktstoffträger für das Eisen und das Kali oder für Kali und Mangan, wenn man Kaliumpermanganat benutzt.

Es sei hierzu noch bemerkt, daß, während in den angeführten Beispielen die Erhitzung dem Verformen vorangeht, sie auch nachher stattfinden kann. Auch kann die Zusammensetzung des Materials und es können die in den Beispielen erwähnten Temperaturen immer innerhalb gewisser Grenzen schwanken.

Nach der Erfindung von E. Collett sollen Ferrite oder Ferrate der Erdalkalien des Magnesiums, Kupfers oder Mangans in Stückform bei 500° C und etwa 90 Atm. Stickstoff-Wasserstoff-Gemische in Ammoniak mit guter Ausbeute liefern (Fr. Pat. 570 571).

F. Uhde löste Eisenverbindungen in Essigsäure- oder Ameisensäureanhydrid zwecks Herstellung von Katalysatoren (Fr. Pat. 610 745).

Nickeloxyd soll in Petroleum (Siedepunkt 200—240° C) suspendiert mit eingeleitetem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch gute Wirksamkeit betreffs Ammoniakbildung entwickelt haben[1]).

1) C. Frenzel, Die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs, Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung [Abderhalden] 1910, II, 245.

d) Wolfram, Molybdän und Uran.

Wolfram in Pulverform verwendete A. Matignon bei der Ammoniaksynthese als Katalysator (Schweiz. Pat. 57 894).

Wolfram und seine Legierungen wurden in Pulverform auf Asbest ausgebreitet bei höherem oder gewöhnlichem Druck und 500—800° C als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese benutzt (D. R. P. 254 934; Brit. Pat. 17 411/1911; Am. Pat. 1 089 241; Fr. Pat. 430 595; Schweiz. Pat. 57 894).

Ferner verwendete F. Haber (D. R. P. 259 996; Fr. Pat. 439 261) bei 600° C nicht wesentlich überschreitenden Temperaturen hergestelltes Wolfram, Wolframlegierungen oder Stickstoffverbindungen des Wolframs allein oder im Gemisch mit anderen Stoffen. Die so erhaltenen Katalysatoren sind erheblich wirksamer als das käufliche Wolfram. Ferner kann man das gleiche Resultat erzielen, wenn man das Wolfram usw. mittels Ammoniak bei 600° C wesentlich überschreitenden Temperaturen (800° C) reduziert (D. R. P. 260 756; Fr. Pat. 439 261; Am. Pat. 1 149 510; F. Haber, C. Bosch und A. Mittasch [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]).

Auch Molybdän und seine Verbindungen (Molybdänchloride, Molybdänkarbide oder Ammoniummolybdate), gegebenenfalls in Gegenwart anderer Katalysatoren oder indifferenter Stoffe haben sich als brauchbare Katalysatoren bei der Ammoniakkatalyse erwiesen (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 246 377; Brit. Pat. 61/1911; Am. Pat. 1 053 951; Fr. Pat. 431 395; Schweiz. Pat. 57 317; Ö. Pat. 54 499; vgl. ferner Am. Pat. 1 089 185; C. Bosch und A. Mittasch).

Weiterhin fand die genannte Firma, daß man bei Anwendung von Molybdän oder Molybdänstickstoffverbindungen Stickstoff und Wasserstoff nicht gleichzeitig, sondern abwechselnd bei unter 600° C darüber leiten kann (D. R. P. 260 010; Fr. Pat. 43 295 und 16 353).

Haber fand ferner, daß Uran bei der Ammoniaksynthese alle bis zum Jahre 1909 bekannten Katalysatoren an Wirkung übertrifft. Der anzuwendende Druck ist 100—200 Atm. und die Temperatur bis 500° C. An Stelle des Uranmetalls können auch Urannitrid oder Uranlegierungen verwendet werden. Als Beimischungen werden Graphit, Ton, Asbest, Quarz oder indifferente oder auch katalytisch wirkende Metalle empfohlen (z. B. Uranmangan). (D. R. P. 229 126; Brit. Pat. 10 441/1910; Am. Pat. 990 025; Fr. Pat. 416 877; Schweiz. Pat. 51 947; Ö. Pat. 46 877).

Uran in Form schmaler Stücke von 3,5 cm Länge und 0,45 cm Durchmesser gibt als Katalysator bei der Ammoniakkatalyse[1]:

Temperatur ° C	Druck Atm.	Gasgeschwindigkeit 10^3	Prozente des gebildeten Ammoniaks
550	120	3,6	5,85
550	120	5,4	5,6
580	120	5,4	4,8
580	120	36,0	3,5
580	190	5,4	7,0
600	190	36,0	5,8

1) Haber und Le Rossignol, Z. f. Elektrochem. **19** [1913], 68.

e) Cerium, Thorium und ihre Verbindungen.

Cer und auch die anderen seltenen Metalle können als Katalysatoren für die Ammoniaksynthese Verwendung finden[1]).

Wohlfeiler als diese Metalle sind deren Karbide, die allein oder unter Zusatz von Aktivatoren (Alkalioxyde, -hydroxyde, -salze, sowie derartige Erd- oder Erdalkalimetallverbindungen) als Kontaktstoffe bei der Ammoniaksynthese Verwendung finden können.

Man füllt z. B. Cerkarbid oder ein Karbid der anderen seltenen Erden in die Kontaktkammer, und behandelt es dann bei 600° C, am besten unter Druck, mit einem Gemisch von trockenem Stickstoff und Wasserstoff. Überraschenderweise geht das Cerkarbid dann in stickstoffhaltige gut katalytisch wirkende Verbindungen über (D. R. P. 259 872, Badische Anilin- und Soda-Fabrik).

Kleinkörniges, reines Cer diente nach dem Brit. Pat. 5835/1911 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik als Katalysator bei der Erzeugung von Ammoniak. Mischte sie das Cer mit Oxydations- und Alkalisierungsmitteln (Kaliumnitrat), so steigerte sich die Ammoniakausbeute um das Dreifache.

Ferner haben Haber und Le Rossignol[2]) Cer, Mangan und Molybdän in Form von Körpern von 3,5 cm Länge (und 6,45 cm Länge) untersucht:

Metall	Temperatur ° C	Gasgeschwindigkeit $10^3 \times$	Prozente Ammoniak	Druck Atm.
Cerium:	703	14,5	0,53	—
	703	29,0	0,70	—
	703	145,0	0,31	—
	703	220,0	0,19	—
	800	14,5	0,58	—
	800	29,0	0,58	—
	800	145,0	0,45	—
	800	220,0	0,38	—
Mangan:	600	3,6	2,35	159
	650	3,6	3,4	159
	650	8,0	1,73	169
	702	18,0	3,12	179
	708	32,0	2,90	177
	694	54,0	2,25	169
	700	72,0	19,1	166
	692	89,0	1,55	170
Molybdän:	655	2 l pro St.	2,4	190

Cerium im Gemisch mit einem Anreger (Alkali-, Erdalkaliverbindungen, Verbindungen der seltenen Erdmetalle, Tantal, Niob, Kieselsäure usw.) führte nach Feststellungen von C. Bosch, A. Mittasch, H. Wolf und G. Stern (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) zur Gewinnung von 6 % und mehr bei seiner Verwendung als Katalysator bei der Ammoniaksynthese (Am. Pat. 1 068 968).

1) Z. f. Elektrochem. **17** [1911], 633.
2) Z. f. Elektrochem. **19** [1913], 68.

Aus Ceriumoxyd durch Reduktion gewonnenes und gegebenenfalls mit körniger Kakaoschalenkohle gemischtes Cerium diente C. Ellis (Am. Pat. 1 184 839) zur Ammoniaksynthese als Katalysator.

Die Elemente der Eisengruppe ersetzte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in dem Verfahren des D. R. P. 249 447 und 258 146 durch andere Kontaktstoffe (Cer + Kaliumnitrat, Osmium oder Osmiumoxydhydrat + Kaliumosmat, Barium + Kaliumnitrat).

Gemenge von Thorium- und Ceriumoxyd dienten L. Brunel und P. Woog[1]) als Katalysatoren bei der Ammoniakherstellung.

f) Erdalkali- und Erdmetalle (Aluminium) sowie deren Verbindungen.

A. Brochet und G. Boiteau verwendeten nach dem Fr. Pat. 425 952 Kalzium, Barium, Strontium oder Magnesium bzw. deren Nitride, Karbide und Hydride sowie Kalziumzyanamid bei der katalytischen Erzeugung von Ammoniak bei 250—750° C und gegegebenfalls unter Druck.

Ferner gelang es L. Brunel und P. Woog nicht, auf folgendem Wege Ammoniak zu erzeugen[2]).

Sie leiteten ein Gemenge von 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 150—350° C über Ätzkalk, Natronkalk, Kalziumchlorid, Kalziummolybdat, Bariumoxyd, Strontiumoxyd, Manganoxyd, Aluminiumphosphat oder Magnesiumphosphat.

Gemische von Natron- oder Kalikalk mit Metallen der Eisengruppe haben sich bei der Ammoniaksynthese unter hohem Druck als gute Katalysatoren erwiesen.

Kalzium wirkt als Katalysator, wenn man abwechselnd Stickstoff und Wasserstoff leitet. Dieses Verfahren ist aber technisch wertlos (F. Haber und van Oordt[3]).

Barium und einen Anreger empfehlen C. Bosch, A. Mittasch, H. Wolf und G. Stern (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) als Katalysator für die Ammoniakbildung. Als Anreger sollen Alkaliverbindungen, Erdalkaliverbindungen, Verbindungen der seltenen Erden, Kieselsäure, Tantal, Niob u. dgl. dienen (Am. Pat. 1 068 967).

C. Bosch und A. Mittasch fanden, daß man Metall-Metallverbindungen als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese verwenden kann, wenn die Katalysatoren Metalle enthalten, die Stickstoff und Sauerstoff zu binden vermögen (Am. Pat. 1 118 628, Badische Anilin- und Soda-Fabrik).

Eine Vielzahl von sich mit Wasserstoff und (oder) Stickstoff verbindenden Metallen (auf einmal) wurde später von den Genannten als Katalysatoren für das beregte Verfahren angegeben (Am. Pat. 1 198 843).

g) Sonstige Metalle.

Katalysatoren verschiedener Art in Gegenwart von Aktivatoren, z. B. Aluminium-Magnesium, Aluminium-Mangan, Barium-Magnesium, Barium-Osmium, Barium-Chrom, Kalzium-Nickel, Cer-Magnesium, Cer-Molybdän,

1) Compt. rend. de l'Acad. de sciences **145**, 922.
2) Compt. rend. de l'Acad. de sciences **145**, 922.
3) Z. f. anorg. Chem. **44**, 341 ff. und 357, 370, 377.

Lithium-Kobalt, Lithium-Nickel, Magnesium-Kobalt, Kobalt-Osmium, Natrium-Kobalt, Magnesium-Chrom, Lithium-Mangan usw., setzen C. Bosch, A. Mittasch, H. Wolf und G. Stern (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) der Einwirkung kontaktgiftfreier Stickstoffwasserstoffgemische unter hohem Druck bei erhöhter Temperatur aus (Am. Pat. 1 094 194).

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. 261 507; Brit. Pat. 28 167/1911; Fr. Pat. 425 099 und 159 821; Schweiz. Pat. 59 307; Ö. Pat. 60 257) fand, daß man besonders gute Resultate erhält, wenn man Gemische von Metallen oder Metallnitriden oder Hydriden oder von solche liefernden Stoffen verwendet.

Genannt seien Lithium- und Magnesiumamalgam, Bariumamalgam und Chromamalgam, Magnesiumpulver und Uran, Aluminium-Magnesium, Aluminium-Mangan, Barium-Magnesium, Barium-Osmium, Cer-Magnesium, Cer-Molybdän, Kobalt-Lithium, Kobalt-Magnesium, Kobalt-Natrium, Kobalt-Osmium, Chrom-Magnesium, Chrom-Osmium, Chrom-Zirkon, Eisen-Lithium, Eisen-Strontium, Lanthan-Molybdän, Lithium-Niob, Lithium-Nickel, Lithium-Osmium, Lithium-Vanadin, Lithium-Wolfram, Magnesium-Molybdän, Magnesium-Natrium, Magnesium-Vanadin, Mangan-Zirkon, Natrium-Osmium, Uran-Zirkon, Wolfram-Zirkon, Aluminium-Kobalt-Natrium, Beryllium-Mangan-Natrium, Kalzium-Mangan-Natrium, Chrom-Mangan-Natrium, Chrom-Nickel-Natrium, Kobalt-Vanadin-Natrium usw.

Ammoniak aus seinen Elementen erhielten J. W. Cederberg, H. M. Backström und S. A. Kyhlberger dadurch, daß sie beim abwechselnden Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über Metalle, Hydride oder Nitride von Metallen in der Stickstoffperiode mit sehr hohem Druck (über 250 Atm.) arbeiten und als Reaktionsvermittler einen Stoff verwenden, der mindestens ein Metall, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Kadmium, Quecksilber, Gallium, *Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut* oder ein Gemisch dieser Metalle, enthält (D. R. P. 326 928; Fr. Pat. 488 821).

Man kann auch z. B. ein Gemisch von Quecksilberbromid-Quecksilbernitrid, Kupferhydrid und Zinkamid oder ein solches von Quecksilber und Quecksilberbromid verwenden.

Zur Durchführung der Ammoniaksynthese bei gewöhnlichem oder niedrigem Druck benutzt C. Urfer gemäß dem Fr. Pat. 567 274 pulverige Erdalkalimetalle und Lithium. Auch reduziert er für diesen Zweck Erdalkali-, Cerium-, Lithium-, Lanthan-, Thorium-, Beryllium-, Vanadium-, Molybdän- usw. -Halogenide mit Hilfe von Wasserstoff oder Alkalimetall (Fr. Pat. 567 276). Den dabei erhaltenen Massen setzt er vorteilhaft Blei, Zinkstaub, Gold, Kupfer, Silber und gegebenenfalls Kalk oder Magnesia zu (Fr. Pat. 567 277).

Nickel und ein nichtmetallisches, mit Wasserstoff ein Hydrid bildendes Element (Bor) empfahl C. Ellis (Am. Pat. 1 201 226) zur Ammoniakerzeugung auf katalytischem Wege.

Zink, Wolfram, Palladium oder deren Legierungen dienten A. Matignon als Kontaktstoffe für das beregte Verfahren (Fr. Pat. 430 595; Schweiz. Pat. 57 539). Société Generale des Nitrures (D. R. P. 250 085; Brit. Pat. 1741/1911; Am. Pat. 1 089 240.

Durch eine flüssige aus Quecksilber und Osmium oder Eisen bestehende Masse (Amalgam) leitete S. L. Tingley (Am. Pat. 1 495 655) mit einem Druck von weniger als 200 Atm. und bei einer unter dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur hindurch. Außer den Genannten lassen sich auch Iridium, Platin, Palladium, Uran, Nickel, Barium, Wismut, Kadmium, Cäsium, Chrom, Kobalt, Gold, Blei, Magnesium, Mangan, Silber, Natrium, Lithium, Thallium, Zink, Zinn, Thorium, Arsen usw. mit mehr oder weniger gutem Effekte verwenden.

Hlavati und F. J. S. Oehlrich ließen sich ferner die Anwendung von porösem, metallischem Titan oder feinkörnigem, eine große Oberfläche darbietendem Titankarbid zur Herstellung von Ammoniak schützen (D. R. P. 328 945). Diese Katalysatoren haben eine gesteigerte Ausbeute an Ammoniak bei ihrer Verwendung zur Folge.

Unedle Kontaktmetalle verwendete die Badische Anilin- und Soda-Fabrik zur Ammoniaksynthese, nachdem sie die Metalle von ihre Wirksamkeit beeinträchtigenden Kontaktgiften (Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor usw. oder deren Verbindungen) befreit und gegebenenfalls vor Benutzung noch mit ihre Kontaktwirkung erhöhenden Stoffen (Basen, basisch wirkende Salze) erhitzt oder noch nach dem Verfahren des D. R. P. 254 437 behandelt hat (D. R. P. 263 612).

C. Bosch und A. Mittasch (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) stellten fest, daß Mangan ein brauchbarer Ammoniakkatalysator ist, der aber nur dann seine Aktivität behält, wenn die Gegenwart von Sauerstoff in freiem oder gebundenem Zustande vermieden wird (Am. Pat. 1 053 952).

Ferner fanden die Genannten gemeinsam mit H. Wolf und G. Stern (Am. Pat. 1 068 966), daß man das Mangan vorteilhaft im Gemisch mit Ätznatron oder eines anderen Anregers (Alkaliverbindungen, Erdalkaliverbindungen, Edelerdmetallverbindungen, Kieselsäure, Tantalverbindungen, Niobverbindungen, Osmium, Vanadium) verwendet.

N. Caro empfahl zur Ammoniaksynthese unter hohem Druck Gemische von Natron- oder Kalikalk usw. und Titan oder Vanadin oder beide zu verwenden. Diese Katalysatoren sollen beständiger gegen Kontaktgifte als eisenhaltige Alkalikalke sein. Auch kann bei Anwendung von Titan und Vanadin technischer Wasserstoff benutzt werden (D. R. P. 272 638).

Auf einem Träger verteiltes Alkalimetall, das mit Stickstoff verbunden ist, hat F. W. de Jahn (General Chemical Company, Am. Pat. 1 151 537 und 1 159 364) bei der katalytischen Ammoniakerzeugung als Kontaktstoff angewendet.

h) Metallkarbide.

Auch Eisenkarbid hat sich als guter Katalysator für die Ammoniaksynthese erwiesen

Erhöht wird die Temperaturbeständigkeit des Eisenkarbids durch Zusatz amorpher oder kolloidaler Stoffe (Hydroxyde, Oxyde und andere Verbindungen [auch Cyan- und Schwefelverbindungen] der Erdmetalle) für seine Verwendung bei der katalytischen Ammoniakgewinnung (Ö. Pat. 116 526; Schweiz. Pat. 128 724; Brit. Pat. 217 482; Fr. Pat. 634 624).

Auch die Gasverarbeitungsgesellschaft m. b. H. katalysiert Stickstoff-Wasserstoff-Gemische mit (getrocknetem und mit flüssigem Ammoniak behandeltem) Eisenkarbid (Fr. Pat. 656 963).

Bei 400—600° C leitet C. Ellis (Clinton S. Lutkins) gereinigte Wasserstoff-Stickstoffgemische über Nickel-Kobalt-Karbid bzw. das Gemisch dieses Karbids mit freiem Kohlenstoff. An Stelle dieses Produkts können auch die Karbide von Kupfer, Eisen, Palladium, Platin, Chrom, Mangan, Titan, Molybdän, Vanadium, Thorium, Zirkonium usw. hierbei Verwendung finden (Am. Pat. 1 273 772).

Haber und Greenwood[1]) führten die Ammoniakkatalyse mittels Urankarbid aus und erhielten folgende Zahlen bei Verwendung von Gasgemischen aus 75 Vol.-% Wasserstoff und 25 Vol.-% Stickstoff.

Temperatur °C	Druck Atm.	Gasgeschwindigkeit $10^3 \times$	Prozente des gebildeten Ammoniaks
365	140	4	3,0
415	140	4	9,0
465	140	4	12,5

Ferner führten sie noch folgende Versuche durch:

1. Mit einem Gemisch von 69,3 Vol.-% Wasserstoff und 30,7 Vol.-% Stickstoff.

Temperatur °C	Druck Atm.	Gasgeschwindigkeit $10^3 \times$	Berührungsdauer	Prozente des gebildeten Ammoniaks
5,15	49,6	7,6	86,0	3,93
5,15	49,6	24,7	26,4	3,38
5,15	49,6	64,8	10,1	2,77
5,15	49,6	150,6	4,3	2,00

2. Mit einem Gemisch von 26,5 Vol.-% Wasserstoff und 73,5 Vol.-% Stickstoff.

Temperatur °C	Druck Atm.	Gasgeschwindigkeit $10^3 \times$	Berührungsdauer	Prozente des gebildeten Ammoniaks
5,15	49,6	18,0	36,2	1,46
5,15	49,6	74,4	8,8	1,36
5,15	49,6	147,0	4,4	1,18

1) Z. f. Elektrochem. **21** [1915], 244.

3. Mit einem Gemisch von 69 Vol.-% Wasserstoff und 31 Vol.-% Stickstoff.

Temperatur °C	Druck Atm.	Gasgeschwindigkeit $10^3 \times$	Berührungsdauer	Prozente des gebildeten Ammoniaks
5,15	20,4	4,2	—	1,82
5,15	20,4	21,6	—	1,66
5,15	20,4	59,8	—	1,33
5,15	20,4	126,0	—	1,06
5,15	49,6	7,6	—	3,93
5,15	49,6	24,75	—	3,38
5,15	49,6	64,8	—	2,77
5,15	49,6	150,6	—	2,0
5,15	113,6	5,2	—	7,63
5,15	113,6	28,5	—	6,42
5,15	113,6	74,4	—	4,78
5,15	113,6	171,9	—	4,18

Um Ammoniakkatalysatoren aus unedlen Metallen oder aus Verbindungen dieser, die durch Feuchtigkeit verändert und durch Wasserstoff nicht mehr regeneriert werden können, zu verbessern, geht F. Uhde gemäß dem D. R. P. 493 793 in der Weise vor, daß er die Ausgangsstoffe für diese Katalysatoren in Gegenwart von Wasser herstellt und mit wasserentziehenden Stoffen behandelt.

Eine besonders wichtige Gruppe dieser Katalysatoren stellen diejenigen Katalysatoren dar, die durch Zersetzung komplexer Metallzyanide bei den Temperaturen der Ammoniaksynthese hergestellt werden. Man erhält auf diese Weise meist Katalysatoren, die als wirksamen Bestandteil Metallkarbid enthalten. Es ist bereits bekannt, daß die komplexen Zyanverbindungen, die als Ausgangsstoffe für diese Katalysatoren dienen, wohl infolge der besonderen Größe ihres Moleküls von Wasser nur besonders schwierig befreit werden können, sofern diese Ausgangsstoffe in Gegenwart von Wasser hergestellt sind. Es ist aus diesem Grunde schon vorgeschlagen worden, die Ausgangsstoffe für diese Verbindungen in nicht wässerigen Lösungsmitteln, z. B. in flüssigem Ammoniak, oder in organischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel herzustellen, wodurch Wasser, da es nicht zugegen ist, von vornherein ausgeschlossen wird. Ein anderes Verfahren, die schädliche Einwirkung des Wassers in den komplexen Metallzyanverbindungen zu vermeiden, besteht in der Benutzung von Verbindungen, in denen das Wasser so schwach gebunden ist, daß es durch einfaches Erhitzen auf Temperaturen von wenig über 100° restlos entfernt werden kann.

Diese Verfahren, die Einwirkung des Wassers zu vermeiden, haben jedoch neben ihren nicht zu leugnenden Vorteilen auch gewisse Nachteile. Die Anwendung nicht wässeriger Lösungsmittel dürfte besonders bei Herstellung großer Katalysatormengen Schwierigkeiten bereiten, weil diese Lösungsmittel, da sich die anorganischen Stoffe nur in geringem Grade lösen, in großen Mengen angewandt werden müssen. Andere Schwierigkeiten liegen bei den Katalysatoren, die nach dem zweiten Verfahren hergestellt sind, vor, weil sie

wenig wirksame Bestandteile enthalten und von nebenbei entstehenden unwirksamen anorganischen Salzen nicht ganz befreit werden können.

Es wurde nun gefunden, daß sich Verbindungen herstellen lassen, die beide Mängel nicht zeigen. Es geschieht dies dadurch, daß man in wässeriger Lösung Verbindungen erzeugt, die nur wirksame Metalle enthalten, z. B. Berlinerblau. Sie sind, wie bekannt, leicht filtrierbar und auswaschbar und dadurch leicht von den begleitenden unwirksamen löslichen Stoffen zu befreien. Nach der Entfernung des größten Teils des Wassers durch Erhitzen auf Temperaturen wenig über 100° C oder auch im Vakuum werden dann nach der Erfindung die letzten Spuren des gebundenen Wassers durch Behandeln mit wasserentziehenden oder wasserbindenden Stoffen entfernt.

Beispiele: 1. Durch Zusammenbringen der wässerigen Lösungen von Ferrozyankalium und Eisenchlorid, wobei ersteres zweckmäßig im Überschuß beigegeben wird, wird ein Niederschlag erzeugt, der von den größten Mengen des anhaftenden Wassers und der beigemengten Bestandteile durch Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen bei Temperaturen von wenig über 100° C befreit wird. Danach wird der Niederschlag mit wasserfreier Ameisensäure behandelt, der Überschuß abfiltriert und der Rest bei erhöhter Temperatur verdampft. Statt der Behandlung mit Ameisensäure kann die Masse auch mit Kalziumchlorid gemischt und danach mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen werden. Der Rest des Alkohols wird ebenfalls durch Erhitzen, eventuell im Vakuum, entfernt. Ferner kann man den aus wässeriger Lösung erzeugten ausgewaschenen und vorgetrockneten Niederschlag mit kleinen Mengen fein verteilten Kalziummetalls mischen. Der schließlich so erhaltene Stoff wird durch Erhitzen im Stickstoffwasserstoffstrom auf Temperaturen von etwa 400° C bei Ausschluß jeglicher Spur Wasser in einen äußerst wirksamen Ammoniakkatalysator überführt, dessen Wirksamkeit doppelt bis viermal so hoch ist als die der bisher angewandten Stoffe.

2. Es wurde ein Katalysator angewandt, der durch die Einwirkung von etwa äquivalenten Mengen Kaliumferrozyanid und Eisenchlorid in wässeriger Lösung und Abfiltrieren sowie Trocknen des Niederschlages bei ungefähr 100° C entstanden war. Über 1 kg Katalysatormasse wurde ein reiner Gasstrom, der aus 25 % Stickstoff und 75 % Wasserstoff bestand, mit einer solchen Geschwindigkeit geleitet, daß sich 10 Vol.-% Ammoniak in dem katalysierten Gas bildeten. Der Druck betrug 100 Atm., die Temperatur etwa 400° C.

Der eine Versuch wurde mit einer Katalysatormasse ohne Zusatz, der andere mit Zumischung von 2 % seines Gewichtes Kalziummetallspänen durchgeführt. Dabei war in dem ersten Falle die dazu erforderliche Gasgeschwindigkeit 3 cbm/h, so daß je Stunde an Ammoniak etwa 2,1 kg gebildet wurden. In dem zweiten Falle mit einem solchen Katalysator konnte dagegen eine Geschwindigkeit von 10 cbm/h angewandt werden, so daß sich in diesem Falle etwa 7 kg Ammoniak je Stunde bildeten.

i) Stickstoffhaltige Verbindungen.

Die katalytische Wirkung von Kontaktmassen aus komplexen Eisenzyaniden bzw. ihrer Abbauprodukte für die Ammoniaksynthese haben A. Mittasch und E. Kuß untersucht. Es kamen Kalziumferrozyanid, Ammoniumferrozyanid, Aluminiumferrozyanid und Ferriferrizyanid zur Untersuchung.

Bei der Behandlung mit reinem Gemisch aus 1 Stickstoff und 3 Wasserstoff in der Hitze entstanden kohle- bzw. eisenkarbidhaltige Massen, die immer auch metallisches Eisen enthielten.

Die katalytische Wirkung des Eisenkarbids war geringer als die des Eisens[1]).

Ferner untersuchten[2]) A. Mittasch, E. Kuß und O. Smert den Zersetzungsmechanismus der komplexen Eisenzyanide beim Erhitzen im Vakuum bzw. im Wasserstoff oder Gemischen dieses mit Stickstoff und fanden, daß das sich bildende Eisenzyanür ($Fe[CN]_2$) rein pyrogen in Eisen, Kohlenstoff, Eisennitrid, Eisenkarbid (FeC) und Stickstoff bzw. im Falle der Gegenwart von Stickstoff zu reinem Eisen zersetzt wird.

Zersetzungsprodukte der Alkali- oder Erdalkalisalze von Eisenzyanwasserstoffsäuren (Ferrozyankalium, Bariumferrizyanid, Kalziumferrozyanid), die durch Erhitzen bei möglichstem Luftabschluß erzeugt werden, sollen nach den Erfahrungen der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. schon bei relativ niedrigem Druck (130—150 Atm.) und relativ niedriger Temperatur (400—430° C) gut katalysierend auf Stickstoff-Wasserstoffgemische einwirken (D. R. P. 285 698; Ö. Pat. 70 745).

Noch wirksamer als diese Zersetzungsprodukte wirken die bei unter 500° C am besten im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom oder einem Strom von Stickstoff und Wasserstoff gegebenenfalls unter erhöhtem Druck aus Alkali- bzw. Erdalkalisalzen der Eisenzyanwasserstoffsäuren erhältlichen Katalysatoren

Nickel, Kobalt, Eisen oder Molybdän und Natrium (oder Kalium) sowie Stickstoff sollen die Ammoniakkatalysatoren enthalten, die F. W. de Jahn (General Chemical Company) in Vorschlag gebracht hat (Am. Pat. 1 141 947, 1 141 948, 1 143 366 und 1 159 365).

Sodann erhitzte Clancy Alkalikarbonat in Gegenwart von Eisen od. dgl. und Kohle mit Ammoniakgas auf 500—1000° C (Am. Pat. 1 483 412). Als Kohle kommt hierbei Holzkohle, Koks, aktive Kohle od. dgl. in Betracht.

Schließlich empfahl Clancy bei der Ammoniaksynthese verbrauchte und Zyanide bzw. Zyanamide der Alkalien enthaltende Kontaktmassen mit trockenem Ammoniak, vorteilhaft unter Druck, in der Hitze zu regenerieren (Am. Pat. 1 483 414).

J. W. Cederberg (Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab) erhielt in folgender Weise einen Katalysator für die Ammoniaksynthese, der bei Temperaturen von unter 400° C bereits eine bessere Ausbeute an Ammoniak als der Katalysator gemäß D. R. P. 285 698 (unter den gleichen Bedingungen) liefert.

Danach wird z. B. Everittsalz (Ferrokaliumferrozyanid, $K_2Fe_2[CN]_6$ oder $2KCN \cdot 2Fe[CN]_2$) in einer nichtoxydierenden Atmosphäre (Stickstoff, Wasserstoff oder Gemischen dieser) auf 400—500° C erhitzt (Am. Pat. 1452027; Brit. Pat. 153 290; Schweiz. Pat. 94 219).

Auch gelang es dem Genannten, Eisen oder andere Schwermetalle durch Alkali- bzw. Erdalkalizyanide derart anzuregen, daß sie Gemische von Stick-

1) Z. f. Elektrochem. **34**, 159—170.
2) Z. f. anorg. allg. Chem. **170**, 193—212.

stoff und Wasserstoff bereits unter einem Druck von 80 Atm. und bei 375° C in Ammoniak unter Erzielung guter Ausbeuten überzuführen vermögen (Am. Pat. 1 476 283).

F. W. Cederberg, M. Fjellanger und V. Grüner (Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab) fällen aus Lösungen von Ferri- oder Ferrozyaniden mit Schwermetallsalzen komplexe Schwermetallferro- und -ferrizyanide, und waschen diese dann so lange aus, bis sie Schwermetallsalze nicht mehr enthalten, worauf sie unter Druck in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhitzt werden. Die so erhaltenen Produkte wirken bei der Ammoniaksynthese (bei 400° C und unter 100 Atm. Druck) stärker als die löslichen komplexen Zyanide (Am. Pat. 1 589 682).

Alkali- oder Erdalkali-Eisenzyanide hat die Nitrogen Corporation als Katalysatoren im vorliegenden Falle mit gutem Erfolge verwendet (Fr. Pat. 528 810). Auch benutzt sie Doppelzyanide hierzu (Fr. Pat. 529 434).

Die Société Minière & Industrielle Franco-Brésilienne verwendete einfache oder komplexe Zyanide, in die Cerium, Lanthan, Neodym, Praseodym, Sarmarium, Yttrium, Ytterbium, Thorium, Eisen, Nickel, Kobalt oder Mangan Aufnahme gefunden haben, zur Ammoniaksynthese (Fr. Pat. 543 107).

Auch läßt sie Stickstoff-Wasserstoff auf Nitride des Ceriums, Lanthans, Neodyms, Praseodyms, Samariums, Yttriums, Ytterbiums oder Thoriums einwirken (Fr. Pat. 543 108).

Die genannte Firma benutzte ferner zu dem beregten Zwecke einen Katalysator, der aus Eisen, Kohlenstoff und Aluminium besteht, die durch Glühen eines Gemisches oder einer Verbindung einer Eisenzyan- mit einer Aluminiumverbindung erhalten wird. Mit diesem Katalysator kann man bei 400° C katalysieren. Die gepulverte Masse kann zu Scheiben, Ringen, Zylindern usw. geformt werden (D. R. P. 397 933; Fr. Pat. 572 756).

Ferner unterwarf die Genannte Eisen oder seine anderen Gruppenmetalle (Fr. Pat. 604 532) in Pulverform und Gegenwart von Lithiumnitrid oder -amid zwecks Herstellung von Katalysatoren in der Hitze mit Stickstoff. Später benutzte die genannte Firma (Fr. Pat. 32 056) an Stelle eines Oxydes die Halogenide der Alkalien oder Erdalkalien oder deren Gemische oder Ferrozyanide.

Ferner stellt J. C. Clancy (Nitrogen Corporation) aus Zyanamiden der Alkalien oder Gemischen von Natriumzyanamid, Manganzyanamid und Kobaltzyanamid Katalysatoren her, um damit Ammoniak aus seinen Elementen bei 500—600° C und einem 100 Atm. unterschreitenden Druck herzustellen (Am. Pat. 1 352 174). Auch empfahl er hochporöse Zyanamide (des Kupfers, Silbers, Bariums usw.) (Am. Pat. 1 352 177). Um die Bildung von Zyanwasserstoff, der ein Katalysatorgift ist, bei Anwendung der Zyanamide zu vermeiden, setzt Clancy den Zyanamiden Metalle wie Mangan, Kobalt, Ruthenium, Osmium, Vanadium, Columbium und Tantal zu (Am. Pat. 1 352 178). Weiterhin betrifft das Am. Pat. 1 352 179 die Herstellung von Ammoniak unter Anwendung von Metallzyanamiden.

Gemische von Zyanamiden, die stets Kobalt oder Mangankalium enthalten, empfiehlt der Genannte in den Am. Pat. 1 352 180, 1 352 181 und 1 352 182 für die Ammoniakerzeugung.

Sodann imprägnierte Clancy Bimsstein oder andere geeignete Träger in reinem Zustande mit Zyaniden (Kalziumferrozyanid, Alkalieisenzyanid) für die Ammoniaksynthese (Am. Pat. 1 363 392 und 1 363 393).

Auch führte er Zyanide durch Erhitzen in Gegenwart von Ammoniakgas in aktivere Formen über (Am. Pat. 1 439 291).

Weiterhin überzog Clancy poröse Träger mit der Lösung eines Doppelzyanids, das in Wasser löslich ist, verdampfte die Lösung und ließ auf den Rückstand in der Hitze Ammoniakgas einwirken (Am. Pat. 1 439 292).

In einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre aktivierte er sodann Gemische von Alkali-Eisen-Zyaniden auf den Trägern in der Hitze (Am. Pat. 1 454 599).

Ferner erhitzt Clancy Magnesiumkarbonat in Gegenwart von Ammoniak (Am. Pat. 1 473 544).

G. F. Uhde ließ leicht hydrolysierbare Metallsalze, wie Aluminiumchlorid, mit komplexen Alkalieisenzyaniden reagieren, indem er die beiden jeweiligen Komponenten in Form von Lösungen vereinigte und erhitzte. Hierdurch wurde das ionisierbare Eisen in dem Zyanid durch Aluminium ersetzt und damit ein Katalysator erhalten, der bessere Ausbeuten an Ammoniak als mit den komplexen Eisenzyaniden bei der Ammoniaksynthese ergab (Am. Pat. 1 685 734; Fr. Pat. 617 019).

Ferner verwendete er bei der Ammoniaksynthese einen Katalysator, der aus einem komplexen Alkalimetall, Aluminium und Eisen enthaltenden Zyanid bestand (Am. Pat. 1 750 551; Fr. Pat. 636 874).

Die Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen (Zyan und Schwefelzyan) enthaltenden Katalysatoren bei der Ammoniakkatalyse werden aus rhodan- und zyanhaltigen Stoffen, insbesondere ferrozyanhaltigen Ausgangsstoffen hergestellt. Unter den Bedingungen ihrer Anwendung verändern sich die Stoffe, und man kann in den einmal verwandten Katalysatoren in jedem Falle Kohlenstoff und Stickstoff nachweisen, so daß angenommen werden muß, daß die Verwendbarkeit der schwefelhaltigen Metalle an die Benutzung solcher Katalysatoren gebunden ist, die Kohlenstoff und Stickstoff insbesondere als Verbindungen enthalten. Es werden nun nach der Erfindung K. Müllers (D. R. P. 502 041) Katalysatoren benutzt, die Schwefelverbindungen enthalten, und damit wird das Gebiet brauchbarer Katalysatoren erheblich erweitert.

Damit ist es ermöglicht, von Rohstoffen auszugehen, die Schwefel als technische Verunreinigung enthalten. Man ist infolgedessen für die Herstellung der Katalysatoren nicht an Ausgangsmaterialien gebunden, die durch besondere Verfahren, Umkristallisieren und Reinigen, von Schwefel befreit worden sind.

Beispiele: 1. Ein Katalysator, der hergestellt wurde aus 100 g Eisenpulver, 13 g Eisenchlorür und 10,5 g Kaliumrhodanid durch Verrühren der Bestandteile mit Wasser und nachträgliches Trocknen, ergab bei 100 Atm. mit einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch von 75 % Wasserstoff und 25 % Stickstoff bei einer Temperatur von 450° C und einer Gasgeschwindigkeit von 500 l pro Stunde eine Konzentration von 5 Vol.-% Ammoniak im katalysierten Gas.

2. 130 g kristallisiertes Eisenchlorid wurde in wässeriger Lösung mit 150 g Zyankalium und 10 g Schwefel verrührt und eingetrocknet. Bei 90 Atm.,

450° C und einer Gasgeschwindigkeit des theoretisch zusammengesetzten Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches von 500 l pro Stunde ergab sich eine Konzentration von 8 Vol.-% Ammoniak im katalysierten Gas.

3. 100 g Eisensulfid wurde mit 200 g in Wasser gelöstem Zyankalium eingedampft und nach dem Eindampfen auf schwache Rotglut erhitzt und mit Wasser ausgelaugt; der Rückstand wurde als Katalysator benutzt. Es ergab sich bei 500° C und 150 Atm. bei einer Gasgeschwindigkeit von 600 l pro Stunde eine Konzentration von 4,5 Vol.-% im katalysierten Gas.

4. In Gegenwart von Wasser wurden 100 g Aluminiumhydroxyd, 30 g Kaliumsulfat und 250 g Ferrozyanwasserstoffsäure eingedampft und getrocknet. Bei 350° C, 90 Atm. und einer Gasgeschwindigkeit von 700 l pro Stunde ergab sich eine Konzentration von 12 Vol.-% Ammoniak im katalysierten Gas.

Der Katalysator der Patentverwertungsgesellschaft A.-G. „Alpina", gemäß dem Fr. Pat. 667 142, besteht aus Doppelverbindungen des Eisens, Zyans und der Erden, Erdalkalien oder Alkalien und Zirkonerde oder anderen fein pulverisierten Zirkonverbindungen.

Die katalytische Herstellung von Ammoniak, sowie ferner Oxydation geeigneter Katalysatoren führt F. Müller (D. R. P. 307 380) in der Weise durch, daß er Wernersalze unter Luftabschluß auf Temperaturen erhitzt, die die Verwendungstemperatur der Katalysatoren nicht überschreiten.

Beispiele: 1. Chromizyankalium, käuflich (Kahlbaum). Auf Tonscheiben verteilt und 5 Stunden im Stickstoffstrom auf 300° C erhitzt; bei Anwendung dieses Katalysators z. B. für Ammoniaksynthese können bei 300° C und 120 Atm. Druck 15 Vol.-% Ammoniak erhalten werden.

2. Luteochromferrizyanid. Zu der Lösung von Luteochromchlorid in verdünnter Salpetersäure wird die entsprechende Menge Ferrizyankalium in wässeriger Lösung zugesetzt. Nach einigem Stehen wird filtriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

Auf Asbest verteilt und 5 Stunden auf 300° C erhitzt.

Bei Anwendung dieses Katalysators zur Ammoniakverbrennung verläuft die Reaktion quantitativ.

3. Ammoniumferrimolybdat. Die Lösung von Ferriammonsulfat wird mit der Lösung der berechneten Menge Ammonmolybdat versetzt; nach kurzem Stehen wird filtriert und der Niederschlag bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

Bei 5 stündigem Erhitzen im Stickstoffwasserstoffgemisch auf 400° C entsteht ein schwarzes lockeres Pulver, das bei 160 Atm. in 400° C 19 Vol.-% Ammoniak erzeugt.

4. Ammoniumnatriumkobaltizyanid, käuflich (Kahlbaum). Auf Asbest verteilt. Bei 5 stündigem Erhitzen des Ausgangsmaterials im Stickstoffstrom auf 700° C entsteht ein schwarzes, sehr poröses Pulver, mit dem bei einem Druck von 200 Atm., einer Temperatur von 400° C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 25 l/Std. in der Stunde 25,5 g Ammoniak gewonnen wurden.

5. Karbonatopentaminkobaltnitrat. Zu einer Lösung von 100 g Kobaltnitrat in 50 ccm Wasser wird eine Lösung von 150 g Ammonkarbonat in 100 ccm Wasser und 250 ccm 20 proz. Ammoniak gegeben, worauf

das Gemisch 20 Stunden an der Luft stehen muß. Der Niederschlag wird durch Filtrieren isoliert.

Auf Tonscherben verteilt und 5 Stunden im Stickstoffwasserstoffstrom auf 420° C erhitzt, gibt es bei 150 Atm. 14 Vol.-% Ammoniak.

6. Cerokobaltnitrat. Die konz. Lösungen von Ceronitrat in konz. Salpetersäure und von Kobaltnitrat in konz. Salpetersäure werden vermischt und 20 Stunden stehen gelassen. Die reichlich entstehenden Kristalle werden trockengesaugt und im Trockenschrank bei 70° C getrocknet, auf Asbest verteilt und 5 Stunden im Stickstoffstrom auf 150° C erhitzt. Mit diesem Katalysator können z. B. aus Sauerstoff und Methan bei 150° C bis zu 8% Formaldehyd erhalten werden.

7. Nitratopurpureonitrat, käuflich (Kahlbaum). Auf Ton verteilt und 5 Stunden im Ammoniakstrom auf 250° C erhitzt. Beim Überleiten eines Stickstoffwasserstoffgemisches von 150 Atm. über diesen Katalysator entstehen 14 Vol.-% Ammoniak.

8. Hexaquochromazetat. 200 g Chromalaun und 300 g Natriumsulfat werden in 3 l Wasser gelöst; unter Umrühren werden dann 100 g Pyridin zugesetzt. Nach ½ stündigem Stehen wird filtriert und der Niederschlag (Dihydroxotetraquochromsulfat) mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wird mit Eisessig verrieben und die entstehende Kristallmasse wird auf Tonteller aufgestrichen, dann in kaltem Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert und in Kältemischung mit Natriumazetat versetzt. Das Umfällen wird bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion wiederholt. Auf Ton verteilt und 5 Stunden im Vakuum auf 300° C erhitzt. Dieser Katalysator bildet bei der Hydrierung z. B. von Methyl-o-toluidin mit Wasserstoff 11% Indol.

9. Hexaquochrompropionat. Wird aus Dihydroxotetraquochromsulfat und Propionsäure hergestellt wie Hexaquochromazetat. Auf Asbest verteilt und an der Luft 5 Stunden auf 250° C erhitzt, wandelt es sich in ein schwarzes, lockeres Pulver um, das bei 250° C aus einer Lösung von Borneol in Paraffinöl Wasserstoff abspaltet, so daß Kampfer entsteht.

10. Kobalthydroxonitrit. Die konz. wässerigen Lösungen von 1 Mol. Kobalt-3-natrium-6-nitrit in 3 Mol. Guanidinkarbonat werden vermischt und mit etwas Salpetersäure versetzt. Es wird etwas eingeengt und nach längerem Stehen filtriert. Auf Asbest verteilt 5 Stunden im Stickstoffstrom auf 250° C erhitzt, wandelt es SO_2 mit Überschuß von O_2 quantitativ in SO_3 um.

Salzartige, kohlenstoffhaltige Stoffe, wie Formiate, Azetate, Oxalate, Tartrate, Karbonat oder Phenolate der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle, erhitzt die Nitrogen Corporation im trockenen Ammoniakgas auf 350—1000° C und erhält dadurch katalytisch wirksame Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen der genannten Metalle. Zweckmäßig mischt man die genannten zu zersetzenden organischen Verbindungen mit Salzen des Eisen, Kobalts, Thoriums, Mangans, Urans und Titans. Man kann auch Doppelverbindungen wie Kaliumtitanoxalat verwenden (D. R. P. 398 776; Fr. Pat. 550 512; Am. Pat. 1 473 543).

Man erhält so katalytisch wirksame Massen für die Ammoniaksynthese.

Ferner empfahl die Nitrogen Corporation Zyanamide des Magnesiums oder Berylliums als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese. Diesem

Katalysator können ein Schwermetall oder dessen Verbindungen (Karbonat, Hydroxyd, Oxyd) zugesetzt werden (Fr. Pat. 551 244).

Nitride, wie Eisen- und Chromnitrid bzw. Cer- und Lanthannitrid, haben Baur und Voermann[1]) als Katalysatoren für die synthetische Ammoniakherstellung angegeben.

Kunheim & Co. benutzt Cernitrid, das durch Einwirken von Stickstoff auf grobe Cermetallstücke hergestellt ist, als Katalysator für die Ammoniaksynthese. Auch sollen sich hierbei Gemische mit mindestens 20 % Cernitrid, die mit Stickstoff behandelt worden sind, verwenden (D. R. P. 276 986).

Bariumnitrid wird bei der Ammoniakgewinnung nach dem D. R. P. 311 234 (Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Brit. Pat. 165 971/1914; Ö. Pat. 79 005) bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit Wasserstoff in mäßiger Wärme zur Ammoniakbildung gebracht und dann mit Stickstoff behandelt.

Katalysatoren für die Ammoniaksynthese erhielten L. Duparc und C. Urfer durch Behandeln von Lithium, Uran, den Erdalkalimetallen, Cerium, Thorium, Zirkonium, Titan, ferner Didym, Lanthan, Beryllium, Vanadium und Molybdän oder deren Nitriden oder Gemischen usw. mit Stickstoff bei 250—600° C (Fr. Pat. 497 595).

Ferner fanden sie hierzu auch die Einwirkungsprodukte von Aluminium und Magnesium oder deren Oxyden mit Stickstoff geeignet lassen (Fr. Pat. 512 050).

Ch. Urfer (D. R. P. 406 961; Brit. Pat. 199 025, 199 030 und 199 032; Fr. Pat. 567 276 und 567 277) benutzt als Ammoniakkatalysatoren Nitride oder Amide solcher Metalle, die mit Stickstoff oder Ammoniak erhitzt, diese Verbindungen geben, die sich im Wasserstoff wieder zersetzen, in inniger Mischung mit Kalk oder Magnesia und einem Beschleuniger für die Wasserstoffaufnahme (Gold, Silber, Kupfer, Blei, Kadmium, Wismut, Antimon oder Zinkstaub, der Blei, Kadmium, Wismut oder Antimon enthält).

Weiter ist hier des Verfahrens der Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab (D. R. P. 366 148; Brit. Pat. 159 878; Fr. Pat. 532 066; Schweiz. Pat. 92 979) zu gedenken, das darin besteht, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom oder Mangan im Gemisch mit Alkali- oder Erdalkalizyaniden als Kontaktmittel bei der Ammoniakerzeugung zu verwenden. Die Zyanide wirken als Aktivatoren und steigern die Ausbeute an Ammoniak.

Ch. Urfer (Am. Pat. 1 737 953, Société d'Études Minierès & Industrielles) gewann ferner Ammoniak durch Überleiten eines erhitzten Stickstoff-Wasserstoffgemisches über einen Katalysator, der wenigstens ein Metall der Eisengruppe, wenigstens eine stickstoffhaltige Lithiumverbindung (Lithiumnitrid oder -amid) und ein Alkali- bzw. Erdalkalihalogenid enthält.

k) Bimsstein, Holzkohle, Knochenkohle usw.

Ammoniumsalze (Formiat und Bikarbonat) gewann P. R. de Lambilly (D. R. P. 74274) durch Überleiten von Wasserstoff und Stickstoff in

1) Z. f. phys. Chem. **52**, 476.

Gegenwart von Wasserdampf, Kohlenoxyd oder -dioxyd über Bimsstein, Holzkohle, Knochenkohle usw.:

$$N_2 + 3H_2 + 2CO_2 + 2H_2O = 2HCO_3 \cdot NH_4$$
$$N_2 + 3H_2 + 2CO + 2H_2O = 2HCOO \cdot NH_4.$$

Diese Reaktion tritt leichter ein, wenn die genannten Kontaktstoffe platiniert oder durch Platinschwamm ersetzt werden. Das Temperaturoptimum für die Bildung des Formiats liegt bei 80—130° C, des Bikarbonats bei 40—60° C.

Später stellte de Lambilly zuerst Ammoniak her und brachte es alsdann bei 150—180° C mit Kohlenoxyd zur (katalytischen) Reaktion.

Lediglich Holzkohle als Katalysator benutzte H. C. Woltereck[1]) und erhielt bei 250° C 63,00 g, bei 275° C 52,13 g und bei 300° C 71,53 g Ammoniak.

l) Argon.

Argon als Katalysator bei der Ammoniakbildung aus den Elementen hat E. Goldstein[2]) untersucht.

Zu diesem Zwecke brachte er ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff (1 : 3) in zylindrische stark evakuierte Argonröhren mit Elektroden, die er zur Entladung brachte. Es bildete sich alsdann bei tiefer Temperatur Ammoniak, das sich allerdings bei Zimmertemperatur allmählich wieder zersetzte.

---

10. Die Vergiftung von Katalysatoren.

Als Kontaktgifte für unedle Metalle bei der Ammoniaksynthese haben sich Schwefel, Phosphor, Arsen, ihre Verbindungen und Kohlenoxyd erwiesen, die daher vorher aus den Reaktionsgasen ausgeschieden werden müssen (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 254 344; Schweiz. Pat. 56 145; Ö. Pat. 60 962).

---

11. Erzeugung von Ammoniak auf katalytisch-elektrischem Wege.

Als erster stellte Davy bei der Elektrolyse von lufthaltigem Wasser mittels Platinelektroden an der Kathode die Bildung von Ammoniak fest.

Ferner beobachtete Bauer[1]) die Bildung von Ammoniak, wenn er platinierte Platinelektroden in sog. Diversscher Flüssigkeit (Ammoniaklösung in Ammoniumnitrat) einander gegenüber anordnete und die eine mit Stickstoff, die andere dagegen mit Wasserstoff speiste.

Zwecks technischer Gewinnung des Ammoniaks auf diesem Wege sättigte Nithak (D. R. P. 95 532; Am. Pat. 791 194; Fr. Pat. 368 585) das Wasser vor der Elektrolyse unter hohem Druck mit Stickstoff. Kontinuierlich wurde der als Ammoniak alsdann gebundene Stickstoff durch frischen, unter stets gleichbleibendem Druck stehenden ersetzt.

Compt. rend. de l'Acad. des sciences **146**, 929—931.
Z. f. Phys. **47**, 274—279.
Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2383.

Bei diesem Verfahren sollen aber infolge der zunehmenden Wasserversetzung sich bald hohe Stromverluste bemerkbar gemacht haben.

A. Classen (D. R. P. 289 795) verbesserte die Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff bei 25—90° C mittels dunkler elektrischer Entladungen in Gegenwart von Katalysatoren.

Als Katalysatoren kann man z. B. Platin, die Platinmetalle, die Metalle der Eisengruppe (Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Mo, W, U) sowie Legierungen oder Verbindungen der Metalle unter sich oder mit anderen Elementen verwenden.

Es wurde gefunden, daß die Ausbeute dadurch verbessert wird, daß man die Kontaktmetalle im Zustand möglichst feiner Verteilung anwendet. Besonders haben sich die Katalysatoren als geeignet erwiesen, welche aus kolloiden Metallen hergestellt worden sind. Solche Katalysatoren erhält man z. B. dadurch, daß man die Kontaktmetalle unter Benutzung von Gelatose, Leim, Eiweiß oder salzartigen Verbindungen derselben in den feinverteilten Zustand überführt und, wenn erforderlich, zur Zerstörung der Gelatose glüht.

Die nach Maßgabe vorliegender Erfindung feinverteilten Kontaktmetalle werden vorteilhaft auf Träger niedergeschlagen.

In manchen Fällen hat es sich als besonders günstig erwiesen, die eigentlichen Kontaktstoffe (Metalle, Metallegierungen, Metallverbindungen) in katalytisch wirkenden Metalloxyden (Eisenoxyd) allein oder in Beimischung mit indifferenten Trägern (Asbest) zu verteilen.

Die Erzeugung derartiger kolloidaler Metalle mit Hilfe von Gelatose und ihre Aufbringung auf indifferente Träger kann z. B. in folgender Weise erfolgen.

Man versetzt eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit Gelatose, vorteilhaft in konzentrierter wässeriger Lösung, und reduziert das Platin mit Hydrazinhydrat. Man kann auch andere Reduktionsmittel verwenden und auch Gelatose, die bei einzelnen Metallen selbst reduzierend einwirkt, für sich allein benutzen. Die Lösung, welche das Platin in kolloidaler Form enthält, wird unter Zusatz von geeigneten Mengen eines Trägers, z. B. Asbest, geschüttelt oder durch Eindampfen konzentriert und getrocknet.

Um Chrom, Ferrochrom und Ferrosilizium, Chromnickel oder andere Metalle oder Legierungen und die ihnen nahestehenden Elemente in eine sehr feinverteilte Form überzuführen, bringt man dieselben nach eventuellem Anätzen mit Säuren und Basen mit einer hinreichenden Menge einer konzentrierten, z. B. 60 proz. Gelatoselösung in eine Kugelmühle mit Kugeln aus Stahl, Granit od. dgl. und läßt die Mühle längere Zeit. z. B. mehrere Tage oder Wochen, laufen. Die Gelatose kann auch im Laufe der Bearbeitung zugegeben werden. Die Gelatose geht in eine voluminöse, schaumartige Masse über, welche das feinverteilte Metall oder die Legierung einschließt. Durch Eintragen indifferenter Stoffe, z. B. Asbest, in diese Masse entsteht eine Mischung, die nach dem Trocknen und Verglühen als Kontaktkörper geeignet ist. Wenn Stahlkugeln angewendet worden sind, oder von Eisenlegierungen ausgegangen wurde, enthalten die geglühten Kontaktkörper auch Eisenoxyd, welches sowohl als Verteilungsmittel wie als Kontaktkörper wirkt. Die bei Verwendung von Nickel, Uran, Wolfram und anderen entstehenden Oxyde wirken in gleicher Weise. Anstatt Gelatose kann man auch Leim, Eiweiß und salzartige Verbindungen der letzteren anwenden. Bei dieser Herstellung

der Kontakte erzielt man den besonderen Vorteil, daß man auch die Metalloxyde neben den Metallen in feinverteilter Form erhält.

Es ist überraschend, daß nicht nur die kolloidverteilten Kontaktstoffe bei vorliegendem Verfahren besonders wirksam sind, sondern daß diese Wirksamkeit auch bei den Kontakten erhalten bleibt, welche einem nachträglichen Glühprozeß unterworfen worden sind.

Da Erfahrungen über die Wirksamkeit verschiedener Kontaktstoffe bei der elektrischen Ammoniaksynthese nicht vorlagen, so war nicht vorauszusehen, daß sich gerade die aus kolloidverteilten Kontaktsubstanzen hergestellten Kontakte hierbei besonders auszeichnen. Das gleiche gilt für die nach vorliegender Erfindung hergestellten Kontakte, welche aus kolloidverteilten Metallen u. dgl. und Metalloxyden hergestellt sind.

Schlutius (Brit. Pat. 2200/1903) erzeugte Ammoniumformiat auf katalytisch-elektrischem Wege, indem er Dowsongas (14 % Wasserstoff, 43 % Stickstoff, 39 % Kohlenoxyd, 4 % Kohlendioxyd) mit Wasserdampf oder ein Gemenge von Wassergas mit Stickstoff in Anwesenheit von feuchtem Platin dunklen elektrischen Entladungen bei 80° C aussetzte. Der Reaktionsverlauf war dann folgender:

$$2N + 6H + 2CO + 2H_2O = 2HCOONH_4$$

Bei Temperaturen unter 80° C bildete sich an Stelle des Formiats Ammoniak.

12. Die katalytische Herstellung der Salpetersäure.

Fourcroy[1]) führte Ammoniakgas mit überschüssigem Sauerstoff durch ein zum Glühen erhitztes, eisernes Rohr und erhielt unter Verpuffung Salpetersäure.

Etwa von 100 Jahren gelang es F. Kuhlmann[2]) das Ammoniak in Gasform mittels Sauerstoff (Luft) in Gegenwart von Platin bei erhöhter Temperatur in Salpetersäure überzuführen.

Diese Art der Salpetersäureerzeugung ist eine einfache und rasch zum Ziele führende.

Im Jahre 1902 versuchte W. Ostwald diese Herstellungsweise der so überaus für die chemische Industrie wichtigen Säure im großen durchzuführen. Dies gelang zwar zunächst nicht, aber im Laufe des Weltkrieges, da Deutschland von der Einfuhr des für die Salpetersäureherstellung durch die Blockade abgeschnitten war, diente auch diese katalytische Oxydation (nach Ostwald) zur Gewinnung der Salpetersäure.

Wenige Jahre nach der Wiederaufnahme der von Kuhlmann gemachten Erfindung durch Ostwald beschloß die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, die Herstellung des Salpeters auf dem Wege der katalytischen Oxydation des Ammoniaks in technischem Maßstabe durchzuführen. Dies lag für die genannte Firma um so näher, da sie einerseits die katalytische Herstellung der Schwefelsäure in so vorbildlicher Weise durchgeführt hatte,

1) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. I, 1 [1907], 292.
2) Ann. d. Pharm. **29** [1839], 280ff.

andererseits die Erzeugung der Salptersäure aus dem Stickstoff der Luft auf elektrischem Wege zur Vollendung gebracht hatte.

Diese letztere Methode der Salpetersäureherstellung wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik verlassen, als es ihr geglückt war, die von dem Vorhandensein wohlfeiler Elektrizitätskräfte nicht abhängige *katalytische Ammoniakoxydation* so auszugestalten, daß ihre Durchführung in größtem Maßstabe möglich war.

Zu diesem Zwecke mußte an der Hand außerordentlich zahlreicher Versuche der für diese Oxydation im Großbetriebe geeignetste Katalysator ermittelt werden[1]).

Nur einem Werke, wie der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, der eine Anzahl vorzüglich geschulter und mit dem Kontaktverfahren der Schwefelsäureerzeugung erfahrener Chemiker, sowie die hierzu erforderlichen großen Mittel zur Verfügung standen, konnte es gelingen, dieses Ziel zu erreichen. Diese Chemiker schufen in rastloser Tätigkeit ein Verfahren, das unabhängig von dem für Deutschland während des Weltkrieges auch in der notwendigen Menge nicht zur Verfügungen stehenden Platin die Herstellung von Salpetersäure in dem in den Kriegsjahren in so ungeheuren Mengen erforderlichen Umfange ermöglichte. Es handelte sich hierbei um den später näher beschriebenen Eisenoxydkatalysator. Hinzu kam, daß auch das für diese Art der Salpetersäureherstellung in so großen Mengen notwendige Ammoniak dank der Erfindungen von Haber und Bosch (katalytisch) erzeugt werden konnte.

Außer der Ermittelung des für die Ammoniakoxydation technisch und wirtschaftlich geeignetsten Katalysators waren naturgemäß noch andere, besonders auf die Apparatur für die Durchführung dieses Verfahrens bezügliche Fragen zu lösen.

Sämtliche mit der Durchführung des Verfahrens im größten, technischen Maßstabe zu lösenden Aufgaben wurden in glänzender Weise gelöst, so daß nicht nur die Salpetererzeugung während des Krieges allen Anforderungen gerecht werden konnte, sondern auch der für die Technik im Frieden und die Landwirtschaft Deutschlands erforderliche Salpeter und damit auch die Salpetersäure erzeugt werden kann.

Hierdurch ist also Deutschland auch von der Einfuhr von Chile-Salpeter frei geworden, eine Tatsache, die besonders in den Nachkriegsjahren besonders zu begrüßen ist.

Auch im Auslande wird heutzutage Ammoniak katalytisch im großen oxydiert.

Warren[2]) erhielt durch Überleiten von Luft-Ammoniakgemischen über dunkelrotglühendem Asbest Ammoniumnitrit.

Nach O. Dieffenbach[3]) bedingt die Überführung des Ammoniaks in Salpetersäure auf katalytischem Wege verhältnismäßig hohen Kostenaufwand. Die synthetische Salpetersäure erzeugenden Fabriken hätten große Mengen

---

1) C. Bosch, Chem.-Ztg. 1920, 721—722; Z. f. Elektrochem. 1918, 361 und Jahrbuch des Halleschen Verbandes zur Erforschung der Bodenschätze Mitteldeutschlands 1919, 130.

2) Chem. News 1891, 290.

3) Chem. Ind. **37** [1914], 265—269.

heißer (Reaktions-) Gase zur Verfügung. Es empfehle sich daher ein Zusammenarbeiten von Fabriken, die aus Kalkstickstoff Ammoniak herstellen mit solchen, die aus Luftstickstoff Salpetersäure erzeugen[1]).

Dagegen ist die katalytische Oxydation des Ammoniaks zu Salpeter mit kostenlosem Luftsauerstoff nach W. Kochmann[2]) das billigste Mittel zur Fixierung des flüchtigen Ammoniaks.

Die analytische Kontrolle des Ammoniakoxydationsprozesses haben G. B. Taylor und J. D. Davis[3]) erörtert.

Versuche mehr qualitativer Art, betreffend die Ammoniakoxydation auf katalytischem Wege stellte N. Smith[4]) an.

Eine brauchbare Ausbeutebestimmung beim Ammoniakoxydationsverfahren hat J. Baumann[5]) gegeben.

Eine Literaturzusammenstellung über die synthetische Herstellung von Salpetersäure und Ammoniak findet sich in Met. and Chem. Eng. 17 [1917], 228.

E. B. Andersen hat die Oxydation des Ammoniaks auf katalytischem Wege unter Berücksichtigung der Katalysatoreigenschaften besprochen[6]).

13. Die Katalysatoren der Salpetersäurekatalyse.

a) Platin, Iridium, Palladium und Rhodium.

Die Elemente der Platingruppe (Platin, Iridium, Palladium, Rhodium) sind wiederholt zur Oxydation des Ammoniaks durch Sauerstoff als Katalysatoren herangezogen worden und haben sich als Förderer dieses Prozesses bewährt.

Die ältesten Versuche auf diesem Gebiete sind mit Platin durchgeführt worden, und aus ihnen ging hervor, daß die Katalysatoren berufen sind, diesen katalytischen Fortgang in großem Maßstabe durchzuführen.

Der erste, der die Salpetersäure auf dem Kontaktwege herstellte, war F. Kuhlmann, dessen Verfahren in den Annalen der Pharmazie Bd. 29 (1839), 280 u. ff. von ihm selbst beschrieben ist[7]).

„Leitet man einen Strom von, mit Luft gemengtem Ammoniakgas durch eine Glasröhre, welche Platinschwamm enthält, so tritt in der Kälte keine Einwirkung ein; aber bei einer Temperatur von ungefähr 300° C erhitzt sich das Platin und gerät nach und nach in ein lebhaftes Rotglühen, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Luft; es entwickeln sich Dämpfe von Salpetersäure, gemengt mit Untersalpetersäure, in reichlicher Menge. Erhitzt man Platin stark, so erhält man reine Untersalpetersäure. Mengt man der

---

1) Vgl. hierzu auch Dieffenbach, The Iron and Coal Trades Review vom 23. 5. 1913.

2) Deutscher Salpeter 1913, 85.

3) Journ. Ind. and Engin. Chem. **9** [1917], 1106—1110.

4) Proceed. Chem. Soc. **22**, [1906] 39.

Chem. Ztg. 1919, 466.

Z. f. Elektrochem. **22**, 441—443.

Vgl. auch Ann. **29** [1839], 272, **39** [1841], 319.

Luft einen Überschuß von Ammoniak bei, so bildet sich gleichfalls Untersalpetersäure, die sich unter Mitwirkung von Ammoniak, Luft und Wasser in salpetersaures Salz verwandelt.

Beim Hindurchleiten von einem mit Ammoniakgas gemengten Luftstrom durch eine rotglühende Porzellanröhre erhält man ein wenig Untersalpetersäure und Stickoxydgas, die Reaktion geht aber langsam vor sich.

Leitet man über erhitztem Platinschwamm einen, mit dem Dampfe von kohlensaurem Ammoniak beladenen Luftstrom, so bildet sich Salpetersäure; die Einwirkung ist aber viel schwächer als mit ätzendem Ammoniak.

Leitet man einen mit Salmiakdampf beladenen Luftstrom über erhitzten Platinschwamm, so bildet sich, unter sehr lebhafter Einwirkung, ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure und in deren Folge Chlor, Untersalpetersäure und Wasser.

Mit einem Überschuß von Luft gemengtes Zyangas über erhitzten Platinschwamm geleitet, bildet Kohlensäure und Untersalpetersäure."

Als Reaktionsverlauf gab Kuhlmann folgende Gleichung an:

$$N_2H_6 + 7\,O = N_2O_4 + 3\,H_2O$$
$$(CO_2 + N_2H_6) + 7\,O = N_2O_4 + 3\,H_2 + CO_2$$
$$(Cl_2H_2 + N_2H_6) + 7\,O = N_2O_4 + 3\,H_2O + Cl_2H_2$$
$$N_2C_2 + 8\,O = N_2O_4 + 2\,CO_2.$$

Er fährt fort:

„Übrigens kann man sich nicht sehr wundern, wenn bei der Nutzanwendung einer uns noch wenig bekannten Kraft, welche von Herrn Berzelius Katalysis genannt wurde, die Resultate unserer Versuche nicht leicht vorausgesehen werden können.

Man wird endlich bemerken, daß die Salpetersäure auf keinem anderen Wege erhalten werden konnte, als durch die Zersetzung des Ammoniaks oder Zyans, d. h. der Stickstoff mußte vorher eine Verbindung eingegangen haben. Alle Stickstoffverbindungen, ohne Ausnahme, scheinen durch Oxydation in Salpetersäure umgewandelt werden können."

Daß Kuhlmann bereits die Wichtigkeit dieser Salpetersäurebildung erkannt hat, geht daraus hervor, daß er in der genannten Arbeit, S. 290, folgendes ausspricht.

„Wenn in den gegenwärtigen Verhältnissen die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure mittels Platinschwamm und Luft keinen hinreichenden Vorteil darbietet, so können doch Zeiten eintreten, wo diese Umwandlung auch in ökonomischer Beziehung möglich wird."

Ferner wies er in den Annales de Chimie et de Physique 3. Série, 1847, S. 328, darauf hin, daß dieses Verfahren für den Fall einer kriegerischen Blokkade Frankreich die erforderliche Munition herzustellen ermöglichen werde.

Dieses Verfahren ist denn auch im Weltkriege für Deutschland die alleinige Salpetersäurequelle für die Munitionserzeugung geworden.

Schließlich weist Kuhlmann in der erstgenannten Veröffentlichung auf S. 290 noch darauf hin, daß er durch seine Arbeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das kräftige Agens, den Platinschwamm, zur Durchführung zahlreicher und wechselnder Reaktionen mit gasförmigen Materien der organischen wie der unorganischen Natur gelenkt habe.

Durch Einbringen einer erhitzten Platinspirale in ammoniakalische Luft bilden sich nach Schönbein[1]) weiße Nebel von Ammoniumnitrit oder rote Stickoxyde. Bei Anwendung von fein verteiltem Kupfer und Nickel als Katalysator erhielt der Genannte Salpetersäure und Stickoxyd.

Durch Überleiten von Ammoniak und Luft oder Sauerstoff über Platinschwamm und Platinasbest erzeugte Kraut[2]) Ammoniumnitrit und Stickoxyd.

Auch Warren[3]) führte ein Ammoniak-Luftgemisch über Platinasbest und gewann auf diesem Wege Ammoniumnitrit.

Das erste der katalytischen Ammoniak-oxydationsverfahren, das auch zur technischen Durchführung gelangt ist, wurde von W. Ostwald geschaffen (Brit. Pat. 698/1902).

Danach wird blankes oder festes Platin als Kontaktstoff verwendet, das teilweise oder völlig mit einer Lage von Platinschwamm oder -mohr überzogen wird. Dieses fein verteilte Platin gibt nach Angabe der genannten Patentschrift die Veranlassung, das Gemisch von Ammoniak und Luft in Stickoxyde ohne wesentliche Erzeugung von freiem Stickstoff überzuführen.

Auch Iridium, Rhodium, Palladium und die Oxyde von Schwermetallen, wie Bleioxyd, Mangandioxyd, Silber-, Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Nickel- und Kobaltoxyd, sind mit ähnlichem Erfolge zu gebrauchen.

Der Katalysator kann hierbei 1—2 cm Länge aufweisen und aus Streifen oder Folien von Platin bestehen, deren eine Seite eben, die andere aufgerauht oder gewellt oder sonstwie uneben sein kann. Auch können Bänder Verwendung finden, von denen das eine längs-, das andere quergeriffelt ist. Diese Bänder können auch mit glatten abwechseln und miteinander verbunden sein.

Auch kann der Katalysator in Netzform oder in Form durchbrochener Platten den Gasen dargeboten werden.

Weiterhin können auch Körper aus widerstandsfähigem Material, wie Porzellan mit Platin auf mechanischem, chemischem oder elektrischem Wege überzogen, in die Kontaktrohre eingebracht werden.

Schließlich kann der Kontaktstoff auch aus porösen Massen, die irgendwie geformt sind (Späne, Drahtbälle usw.) bestehen.

In der britischen Patentschrift 8300/1902 gibt W. Ostwald an, daß er außer den obengenannten Kontaktmitteln auch Ruthenium allein oder gemischt mit den Schwermetalloxyden der obengenannten Art in dem beregten Verfahren verwenden könne.

Ferner ordnete W. Ostwald (Brit. Pat. 7909/1908) den Katalysator für die Ammoniakoxydation in Form von Platten möglichst parallel zueinander in der Kontaktkammer an.

Das Gemisch von Luft und Ammoniak wurde nach dem Verfahren von Ostwald und Brauer bei rund 1000° C über Platin von besonderer Oberfläche geblasen, und durften die Gase den Kontakt nicht länger als $^1/_{1000}$ Sek. berühren, anderenfalls wurde elementarer Stickstoff in zu großer Menge abgespalten. Die in der ersten Zeit immer noch 15—25 % des angewendeten

1) Journ. f. prakt. Chem. **70**, [1856], 129; Jahresberichte 1856, 311.
2) Liebigs Ann. **136** [1865], 69.
3) Chem. News **63** [1891], 290.

Ammoniaks betragenden Verluste in Form von freiem Stickstoff wurden später auf 10% verringert (W. Kochmann, Deutscher Salpeter 1913, 27—28).

Kochmann[1]) gab an, daß sein Verfahren die unerwünschte Ammoniakzerstörung unter Bildung von Stickstoff vermeidet, bzw. dabei niemals höhere Verluste als 2—4% eintreten.

Das Verfahren von Ostwald wurde zuerst 1901 technisch von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen durchzuführen versucht.

1907 wurde in Gerthe bei der Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks (Zeche) Lothringen eine nach dem Verfahren von Ostwald mit Platin arbeitende Anlage errichtet, die monatlich 25 t Ammoniakgas in 150 t Salpetersäure (36° Bé) überzuführen gestattete. Die Ausbeuten waren beim raschen Hindurchdrücken der Gase durch das Kontaktrohr fast theoretisch nach der Gleichung:

$$NH_3 + 4O = NHO_3 + H_2O.$$

Praktisch wurden folgende Verhältnisse verwendet:

$$2NH_3 + 7O = 2NO_2 + 3H_2O,$$

die Temperatur von 300° C und einer Berührungsdauer von $^1/_{100}$ Sek.

Es wurden 30 Elemente von 50 g Platin verwendet, die täglich 200 kg 53 proz. Salpetersäure lieferten. Die Abnutzung des Platins betrug pro Tag und Element 1,5 g. Auch Platiniridiumkontakte gelangten zur Verwendung. Nach 4—6 Wochen mußten die Elemente ausgewechselt werden. Das Platin wurde als Altmetall verkauft[2]).

Nach W. Kochmann erzeugte die Gewerkschaft Zeche Lothringen nach dem Ostwald-Brauerschen Verfahren 1908 695 t, 1909 1081 t, 1910 1237 t und 1911 1495 t reines Ammoniumnitrit (Deutscher Salpeter 1913, 29).

W. Ostwald hat in der Berg- und Hüttenmännischen Rundschau 1906, 71—75, sein Verfahren erläutert.

Während des Weltkrieges ist die Anlage in Gerthe derart vergrößert worden, so daß sie imstande war, in 24 Stunden 200 t konzentrierte Salpetersäure, 170 t Natronsalpeter und 230 t Ammoniumnitrat zu liefern[3]).

Auch von den vorm. Erzherzoglich Friedrichschen Werken soll eine Anlage nach Ostwald errichtet gewesen sein.

Die britische Fabrik Nitrogen Products and Carbide Co. setzte 1912 eine nach dem beregten Verfahren arbeitende und Ammoniak, das aus Kalkstickstoff gewonnen wurde, verwendende Großanlage in Vilvorde (Belgien) in Betrieb[4]).

Eine Versuchsanlage hat die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron verwendet.

Ferner befand sich in Dagenham (England) und Angoulême (Frankreich) je eine derartige Anlage[5]).

1) A. a. O. 1913, 28.
2) Metall and Chem. Engin. **11** [1913], 438; Spilker, Kokerei und Teerproduktion der Steinkohle 1923, 4. Aufl., 60.
3) B. Waeser, Die Luftstickstoffindustrie 1922, 488.
4) Iron and Coal Trades Review vom 23. 5. 1913.
5) Ch. L. Parsons, Journ. Ind. Eng. Chem. **11** [1919], 541.

Während des Krieges ist die katalytische Oxydation des Ammoniaks auch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika versucht und fabrikatorisch von der American Cyanamide Co. (Niagara-Falls-Works), den Ammo-Phos-Works, der Air Nitrate Corporation und der Semet Solvay Company durchgeführt worden.

Die letztgenannte konstruierte ein besonderes Element[1]). Bei diesem strömen die Reaktionsgasgemische durch ein aus 0,066 mm starkem Draht hergestelltes Platindrahtnetz mit 80 Maschen pro Quadratzoll und einem Gewicht von etwa 500 g. Die Elemente werden aus Gußeisen oder Kesselblechen fabriziert und mit feuerfesten Ziegeln ausgesetzt. Ein aus Platingaze bestehender Zylinder wurde in der Weise hergestellt, daß man die Gaze in Form eines 13 Zoll breiten und 113,5 Zoll langen Streifens zu einem 9-Zollzylinder aufwickelt. Dieser Zylinder wurde frei innerhalb der mit aus feuerfesten Ziegeln ausgesetzten Elemente (Gehäuse) angeordnet.

Die vorstehenden Angaben entstammen zum größten Teile dem Buche: B. Waeser, Die Luftstickstoffindustrie 1922.

Ebenfalls ein aus derartiger Platingaze hergestelltes Katalysatornetz hat die Muscle Shoals in rechteckigen Aluminiumgehäusen untergebracht[2]).

Platinnetze, blankes oder platiniertes Platin verwendete K. Kaiser (D. R. P. 271 517; Brit. Pat. 20 325/1910) zur katalytischen Erzeugung von Stickoxyden aus Ammoniak.

E. Dacarrière[3]) fand, daß Platin bei 630—650 °C sein Temperaturoptimum bei der Ammoniakoxydation, Palladium bei 760 °C (Ausbeuten an HNO_3 97% bzw. 92% bei 8 bzw. 11% Ammoniakgehalt der Gase), Platin-Palladiumlegierungen (mit 5 und 10% Palladiumgehalt) bezüglich der Ausbeute sich dem Platin nähere, dagegen ihre optimale Temperatur und der erforderliche Ammoniakgehalt der Gase höher sind.

C. L. Parsons[4]) besprach die Ostwald-, Kaiser- und sonstigen Anlagen zur katalytischen Oxydation des Ammoniaks und empfahl möglichst reines Platin als Katalysator zu verwenden, und zwar Iridium-Platindrähte.

Feine Palladiumgaze wirkte besser als Platin, ist aber nicht beständig. Ein Eisengehalt des Platins wirkt schädlich und muß mit konzentrierter Salzsäure extrahiert werden. Sogenannte Rhotaniumgaze (aus einer Platin-Gold-Legierung) wirkt nicht katalytisch. Maschen müssen bei der anzuwendenden Gaze 80 bei einer Drahtstärke von 0,0026 Zoll vorhanden sein.

Von den Apparaten der Technik sind hauptsächlich nur mit Platin als Kontaktsubstanz arbeitende bekannt geworden. Sie bestehen aus zwei konischen Aluminiumteilen (auch mit Aluminium überzogenes Eisen), die zuweilen durch ein würfeliges Zwischenstück getrennt sind. Zwischen der weiteren Öffnung ist waagerecht ein äußerst feinmaschiges Platinnetz zwischen versilberten Messingschienen oder einem Aluminiumrahmen vorgesehen. Der Rahmen besitzt Stromanschlüsse.

1) Jones-Parsons-Typ, Journ. Ind. Chem. XI, [1919], 541.
2) Met. Engin. **20** [1919] 8.
3) Bull. Soc. Chim. de France [4] **25** 489; **35** 47; **37** 412—421.
4) Journ. Ind. Eng. Chem. **11** [1919], 541—552.

Die Versuche von R. J. Strutt[1]) lassen die Behauptung Kaisers über die gleichzeitige Oxydation des Stickstoffs bei der Oxydation des Ammoniaks unter Anwendung von aktivierter Luft nicht unmöglich erscheinen.

Dagegen sprechen allerdings die in dieser Richtung negativ verlaufenen Versuche W. Kochmanns[2]).

Reinders und Cats[3]) benutzten Platin in Form von platiniertem Kupferdraht oder Glas zur katalytischen Ammoniakoxydation. Auch wurde Eisenoxyd auf Asbest, oxydiertes Eisendrahtnetz und Thorium auf Bimsstein verwendet und Ausbeuten von 80—92 % erzielt[4]).

Platin-Iridiumdrahtnetze verwendete der Verein Chemischer Fabriken in Mannheim zur Erzeugung von Stickoxyden aus Ammoniak und Luft und sorgte dabei dafür, daß das Ammoniak-Luftgemisch auf seinem Wege zu dem Kontaktnetz einen Widerstand überwinden muß, hinter dem Katalysator aber noch einen höheren als Atmosphärendruck besitzt (D. R. P. 292 084). Bei dieser Arbeitsweise soll die Ausbeute von 85 % im technischen Betrieb überschritten worden sein.

L. C. Jones und C. L. Parsons verwendeten den Kontaktstoff in Form feiner Gaze (Platin, Platin-Palladium), die sie zu einem Hohlkörper formten (Brit. Pat. 132 551; Fr. Pat. 490 208).

Ein dünnes katalytisch wirksames Netz (Platin) zwischen ein Paar von Metallnetzen aus nicht katalytisch auf Ammoniak wirkenden Metallnetzen (Nickel) ordnete C. Toniolo in einem Kontaktapparat an (Brit. Pat. 137 036). Dieses Paar von Metallnetzen soll zur Wärmeaufführung und Rückführung dienen.

Platinnetze verwendete auch die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft und fügte zwischen dem Netz und den Gasverteilungssieben Kühlkörper ein (Ö. Pat. 71 148).

G. A. Perley und M. W. Varrell stellten fest, daß mehrere Platinnetze eine höhere Ausbeute an nitrosen Gasen bei der Ammoniakoxydation ergeben als ein Netz[4]).

Da die nichtstarren Platinkontaktmassen wie die Netze eine starke mechanische Beanspruchung nicht gestatten oder aus nicht zusammenhängenden Stücken (Schnitzel) bestehen, so lagerte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik diese Körper einer körnigen Schicht feuerfester oxydischer Massen (Quarz, Porzellan, Schamotte od. dgl.) auf, wobei die Schichthöhe der Unterlage 10—15 cm und mehr betragen kann (D. R. P. 334 975).

Ferner läßt sie die Platinkontaktmasse von der untergelagerten körnigen Schicht durchweg oder größtenteils durch einen Zwischenraum getrennt (D. R. P. 337 568).

Platingaze hat nach Adam[5]) auch die Gas Light and Coke Co. bei der Oxydation von Ammoniak als Katalysator benutzt.

1) Proceed. Roy. Soc. London Serie A **85**, 219.
2) Z. f. angew. Chem. 1920, 41.
3) Chem. Weekbl. **9** [1912], 47.
4) Ind. Engin. Chem. **21**, 222—223.
5) Chem. Trade Journ. **62** [1918] 181.

Eine oder mehrere Gazen aus reinem Platindraht von 0,0025 Zoll Durchmesser, der zu einem Gewebe von 80 Maschen auf den Quadratzoll verwebt war, benutzte man 1918 in englischen Fabriken (J. R. Partington[1]).

Das Verfahren wurde unter Zugrundelegung der Gleichung:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 220 \text{ kgcal.}$$

durchgeführt.

Hierbei ergab sich, daß eine Mehrzahl von Platingazen von günstigem Einfluß war. Dabei wurden 90 % des angewendeten Ammoniaks an Stickoxyden erhalten. Das Temperaturoptimum lag bei 650—700° C.

Die katalytische Oxydation des Ammoniaks mit Hilfe von Platinnetzen als Katalysatoren hat weiterhin C. L. Parsons eingehend erörtert[2]).

Wie G. A. Perley[3]) an der Hand von Versuchen feststellte, eignen sich zur wirtschaftlichen Herstellung von Stickoxyden durch katalytische Oxydation des Ammoniaks Platinnetze, von denen eine Mehrzahl anzuwenden sind.

Vorteilhaft sorgt man dafür, daß Netze mit kleinsten Flächen zwischen den Drähten und kleinstem Drahtdurchmesser gewählt werden.

Eine Iridium-Platinlegierung liefert feste und ausziehbare Drähte.

Für einen Ein-Netzschichtkatalysator wählt man wenigstens eine Masche von 120.

Empfohlen wird Platindraht von 0,0026 Zoll Durchmesser.

Iridiumfreies Platin in Form von Drahtgaze (Drahteinheit 0,05 Zoll im Durchmesser und 60 Maschen auf den Quadratzoll) an Stelle der früher verwendeten Platinspiralen soll nach W. S. Landis (F. S. Washburn) ein technisch gut brauchbares Kontaktmaterial für die Oxydation des Ammoniaks darstellen (Am. Pat. 1 193 800).

A. de Montlaur benutzte zur Ammoniakoyxdation glänzende Körper bestehend aus Glas, Glimmer, Porzellan, auf die durch Reduktion von Platinchlorid (gelöst in einem ätherischen Öl [Kamillenöl]) bei Rotglut oder durch Zersetzung von Platinthiosulfiden bei heller Rotglut Platin als Glanzplatin aufgebracht worden war (Fr. Pat. 445 857).

A. R. Frank und N. Caro (D. R. P. 303 824 und 304 269) schalteten den Kontaktkörper, vorzugsweise Platinnetze, in einen Stromkreis ein und bewirken auf diese Weise ihre Erhitzung.

Eine eingehende Schilderung des mit engmaschigem Platinnetz arbeitenden Ammoniakoxydationsverfahrens und der hierzu erforderlichen Apparatur (Frank-Caro, Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft) hat G. Schüphaus[4]) gegeben.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron fand (Brit. Pat. 13 954 1907), daß Platin bei der Stickoxydherstellung aus Ammoniak dann vorteilhafter wirkt, wenn es nicht schwammförmig ist, da schwammförmiges Platin einen erheblichen Teil des Ammoniaks durch Adsorption der Oxydation entzieht.

Dieser Möglichkeit wird dadurch vorgebeugt, daß auf einen geeigneten Träger (Quarzit, Porzellan od. dgl.) eine dünne Lage von Platinschwarz auf-

1) Journ. of the soc. of chem. Ind. **37** [1918] 337 R — 338 R.
2) Journ. Ind. a. Eng. Chem. **11** [1919], 541—552.
3) Journ. Ind. Eng. Chem. **12** [1920], 119—129.
4) Metall und Erz **13** [1916], 21—28.

gebracht wird und dann die Körper bis zur Sinterungstemperatur (d. i. die Temperatur, bei der dies Weichwerden des Platins beginnt) der Platinschicht erhitzt werden.

Das Platinschwarz geht dabei in mikroskopisch kleine Metalltropfen über die eine Ausbeute von 93—95 % zu erreichen gestatten.

Um die Bildung dickerer Schichten von Platin an einzelnen Stellen der Körper zu verhindern, überzieht man die Träger mit einer leicht weichwerdenden Glasur (Feldspat, Ätzkali).

W. S. Landis (F. S. Washburn) bildet den Kontakt in der Weise aus, daß er in einem die Wärme und Elektrizität nicht leitenden Material einen Widerstand aus Platin anordnet und diesen mit einem Pulver aus platiniertem Oxyd, platiniertem Asbest oder Plumbaten, Manganaten usw. umgibt (Am. Pat. 1 193 798).

Ferner verband er mit dem Katalysator einen Kühler (Am. Pat. 1 193 797).

Landis[1]) vermochte in der Versuchsanlage der Ammo-Phos-Works der American Cyanamid Co. unter bestimmten Bedingungen eine Optimalausbeute von Salpetersäure von 96 % aus Ammoniak zu erzielen. Bei einjährigem Betrieb verlor der Platinkatalysator etwa 5 % seines Gewichts. Anscheinend erhielt der Katalysator bei Anwendung eines bestimmten Reaktionsgemisches eine Aktivierung.

Eine heizbare Platinspirale benutzte D. Meneghini[2]) zur Ammoniakoxydation und stellte fest, daß eine solche erst bei Temperaturen über 310° C eintrat und mit Erhöhung der Temperatur sich steigerte. Er formulierte alsdann für den Prozeß folgende Gleichungen[3]):

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

Beginn bei etwa 300° C Maximum bei 550° C

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O.$$

Bei 550° C beginnt die Stickstoffbildung.

$$4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O$$

$$NH_3 + 2O_2 = HNO_3 + H_2O.$$

In einer etwa 225 mm langen und einen Durchmesser von 1 mm aufweisenden Röhre aus Platin, Kupfer, Iridium usw. ließ die Nordyke & Marmon Co. (D.R.P. 189 472) die Oxydation des Ammoniaks vor sich gehen. Hierbei erhält die Röhre eine gewundene Gestalt (vgl. Abb. 30). *10* ist eine isolierte Kammer, innerhalb welcher eine spiralförmig gewundene Röhre *11* angeordnet ist, die aus einem metallischen Katalysator der genannten Metalle hergestellt ist. Sie wird an ihren

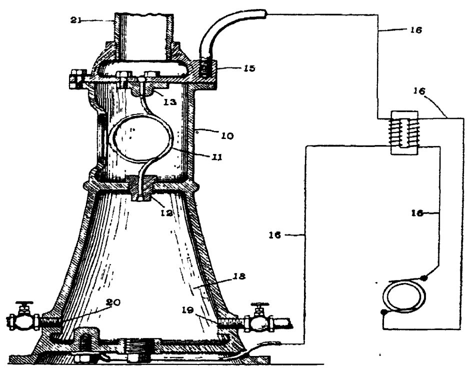


Abb. 30. Ammoniakoxydationsapparat nach D.R.P. 189 472.

1) Chem. Metallurg. Engin. **20**, 470—477.
2) Gazz. chim. ital. **42**, I [1912], 126—136.
3) Gazz. chim. ital. **43**, I [1913], 81—90.

Enden von Kopfstücken *12* und *13* gehalten, die dazu dienen, die Kammer *10* abzudichten. Das Kopfstück *12* steht in Verbindung mit einer Mischkammer *18*, und das Kopfstück *13* ist an einem Deckelstück *15* befestigt, das elektrisch von der Kammer *10* isoliert ist. Ein elektrischer Stromkreis *16* mit Schalter ist an die Enden der Röhre *11* angeschlossen, so daß die Röhre anfangs auf die gewünschte Temperatur erhitzt werden kann. Es ist leicht ersichtlich, daß zu diesem Zweck irgendeine Art eines elektrischen Stromkreises benutzt werden kann, und daß die Röhre auch auf irgendeine andere Weise voraufgehend erwärmt werden kann. Zu der Kammer *18* führen Einlaßrohre *19* und *20*. Der Auslaß für die erzeugten Gase ist mit *21* bezeichnet. Der Apparat arbeitet in folgender Weise:

Die Kontaktröhre *11*, die beispielsweise aus Platin besteht, wird zunächst auf eine Temperatur erwärmt, die etwas unterhalb matter Rotglut liegt; alsdann wird gasförmiges Ammoniak durch das Rohr *19* in die Kammer *18* eingeleitet, während durch das Rohr *20* ein Luftstrom in diese Kammer eingeleitet wird. Die Mischung aus Ammoniak und Luft strömt in und durch die Röhre *11*, wo infolge der katalytischen Wirkungen der erhitzten Röhre das Ammoniak zersetzt und Stickstoffoxyd (NO) und vielleicht Stickstoffperoxyd (NO_2) und Wasser gebildet werden.

Ein weiteres Erhitzen dieser Röhre nach Einleiten der katalytischen Reaktion ist nicht erforderlich.

O. Schmit und R. Böker[1]) erhielten bei Verwendung von Platin und Platinasbest im Mittel 75—76 % des angewendeten Ammoniaks an Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, in vielen Fällen sogar 80 %.

Die erhaltenen Resultate waren:

1. Bei Anwendung von Sauerstoff

Versuch Nr.	Verbraucht n/10 NH_3	Zurück nach der Reduktion n/10 NH_3	Demnach oxydiert	Verbraucht n/10 $KMnO_4$	Hieraus berechnet
1	20,89	13,50	64,62	23,72	87,82
2	41,45	31,90	75,77	39,72	62,26
3	33,20	25,74	77,53	47,22	91,72
4	41,69	26,34	63,17	38,22	72,55

Im Mittel wurden 70,3 % NH_3 oxydiert.

2. Bei Anwendung von Luft

Versuch Nr.	Verbraucht n/10 NH_3	Zurück nach der Reduktion n/10 NH_3	Demnach oxydiert	Verbraucht n/10 $KMnO_4$	Hieraus berechnet HNO_3
5	53,40	39,83	74,60	59,42	74,59
6	51,16	40,73	79,77	63,52	76,20
7	11,03	7,38	66,91	11,78	79,81
8	74,74	57,11	76,42	93,32	81,70

Im Mittel wurden 74,43 % NH_3 oxydiert.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39** [1906], 1366—1370.

3. Weitere Versuchsreihe:

Versuch Nr.	Verbraucht n/10 NH_3	Zurück nach der Reduktion n/10 NH_3	Demnach oxydiert	Verbraucht n/10 $KMnO_4$	Hieraus berechnet HNO_3
9	13,07	10,13	70,62	8,79	43,39
10	22,63	18,45	81,53	34,94	94,69
11	33,72	28,36	84,10	69,26	122, 10
12	49,04	32,63	66,54	60,22	92,28
13	16,41	12,55	70,08	35,84	143,18

Im Mittel wurden 74,57 % NH_3 oxydiert. Erhitzt wurde die Platinspirale durch einen elektrischen Strom von 85 Volt und 3½ Amp.

4. Weitere Versuchsreihe:

Versuch Nr.	Verbraucht n/10 NH_3	Zurück nach der Reduktion n/10 NH_3	Demnach oxydiert	Verbraucht n/10 $KMnO_4$	Hieraus berechnet HNO_3
14	52,52	42,86	81,61	60,42	70,49
15	77,13	61,08	79,29	92,22	75,49

Im Mittel wurden 80,45 % des NH_3 oxydiert. Verwendet wurde Luft. Bei höherer Temperatur (Volt = 110, Amp. = $3^1/_2$) betrug die Ausbeute 65,18 % des NH_3.

Die Genannten waren der Ansicht, daß bei den damaligen Preisverhältnissen eine gewinnbringende Herstellung der Salpetersäure auf diesem Wege nicht möglich sei, auch nicht im Hinblick auf die damaligen Salpeterpreise.

Von diesen Resultaten sind die Resultate von Versuchen, die von Andersen angestellt worden sind, verschieden[1]), was auf Versuchsfehler zurückzuführen sein dürfte.

Das Optimum der Ausbeute (91,73 %) wurde von Neumann und Rose (vgl. die Veröffentlichung) für Platin bei etwa 500° C gefunden. Die Reaktion setzt schon bei 300° C ein, die Temperatur läßt sich aber nicht darauf halten. Bei 350° C wurden bereits 60 % des angewandten Ammoniaks oxydiert. Zwischen 300 und 400° C nahm die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu.

O. Wehrheim[2]) hat die Wirksamkeit des Platins bei der Ammoniakoxydation experimentell untersucht.

Zunächst gibt die folgende Tabelle Aufschluß über den Einfluß der Temperatur auf die Stickoxydbildung bei obigem Verfahren.

1) Z. f. Elektrochem. 1916, 441.
2) Diss. Über die Oxydation von Ammoniak, Blausäure und Zyan, Darmstadt 1910.

Wehrheim verwendete zu diesen Versuchen ein Platinblech von 8 qcm mit Platinschwamm, das stark geglüht worden war. Die Versuchsdauer betrug im Mittel 22 Min. und das Verhältnis des Ammoniaks zur angewendeten Luft 1 : 2, bezogen auf Stickoxyd. Verwendet wurden 0,01Mol. $(NH_4)_2SO_4$ = 448 ccm NH_3 = 1 NH_3 = 1NO.

Versuchs Nr.	Temperatur °C	Ausbeute an NO im ccm bei 0° C 760 mm Hg	Ausbeute an NO in %	Bemerkungen
1	300	84,2	18,8	große Menge unzersetztes Ammoniak
2	325	123,2	27,5	unzersetztes Ammoniak
3	350	127,2	28,26	,, ,,
4	375	127,2	28,26	,, ,,
5	400	178,5	39,86	,, ,,
6	425	227,6	50,83	,, ,,
7	450	324,7	72,52	,, ,,
8	450	344,0	76,78	unzersetzter Ammoniak nicht nachweisbar
9	450	346,7	76,09	
10	450	340,9	77,73	
11	450	352,8	78,76	
12	450	361,8	80,77	

Ferner lernen wir aus der folgenden Tabelle den Einfluß der Geschwindigkeit des Reaktionsgasstromes auf die Stickoxydausbeute kennen.

Bei den dieser Tabelle zugrunde liegenden Versuchen wurde eine Temperatur von 450° C, ein Katalysator-Platinblech mit wenig Schwamm und 0,01 Mol $(NH_4)_2SO_4$ = 448 ccm $NH_3 \cdot 1\ NH_3$ = 1NO angewendet.

Versuchs-Nr.	Dauer in Minuten	Zahl der ccm des Gasgemisches in der Sekunde	Erhaltenes NO in ccm bei 0° C und 760 mm Hg	Gesamt-NO in Prozent	Bemerkungen
1	60	1,12	140,2	31,31	
2	30	2,24	288	64,29	
3	22	3,04	370,7	80,77	
4	15	4,48	335,8	75	in der Vorlage unzersetztes NH_3
5	10	6,72	312	69,6	

Ferner untersuchte Wehrheim die Wirksamkeit des Platins in verschiedenen Formen als Katalysator bei der Ammoniakoxydation.

Hierbei wurde bei 450° C und mit einer mittleren Versuchsdauer von 22 Min. gearbeitet. Angewendet wurde 0,01 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ = 448 ccm NH_3 bei 0° und 760 mm Hg 1 = NH_3 = 1NO.

Versuchs-Nr.	Form des Platins	Erhaltenes NO in ccm bei 0° C und 760 mm Hg	NO in %	Unzersetztes NH_3 in %
1	Platindrahtgewebe 4,8 qcm Oberfläche	140,5	31,3	5,6
2		135,8	30,3	5,8
3	Platinquarzschicht von 8 cm Länge	alles zersetzt	—	—
4	Platinasbest	84,4	18,9	7,3
5	Platinsalmiak 0,02 g Pt	10	22,3	5,6
6	„ 0,04 g „	16	35,7	4,9
7	Platinblechstückchen o = 5 qcm	137,3	30,6	1,5
8		140,0	31,2	2,2
9	Platinblechstückchen o = 7,59 qcm	145	32,2	2,8
10	„ o = 3,5 „ mit Platinschwamm	136,4	30,4	—
11	Platinblech o = 8,0 qcm mit Platinschwamm	240,5	53,7	—
12		236,6	52,8	—
13		210,8	47,0	—
14	Platinblech o = 8,0 qcm mit Platinschwamm, geglüht	220,0	49,1	—
15		353,0	78,78	—
16	Platinblech o = 8,0 qcm mit Platinschwamm, stark geglüht	361,5	80,7	—
17	Platinblech o = 8,0 qcm mit viel Platinschwamm	144,7	32,0	—
18		180,7	40,2	—

Die Oxydation von Ammoniak unter Verwendung von Platin und Rhodium haben P. Wenger und C. Urfer[1]) untersucht.

Es wurden oxydiert:

mit Platinasbest ($2O_2 : 1 NH_3$):

°C	NH_3 zu HNO_3 %	NH_3 zu HNO_2 %	im ganzen oxydiert %
bei: 357	39,7	14,8	54,5
396	48,3	31,8	80,1
450	59,8	31,3	91,1
533	70,1	27,5	97,6
562	75,4	22,3	97,7
610	70,0	21,7	97,7

mit Rhodiumasbest ($4O_2 : 1 NH_3$):

°C	NH_3 zu HNO_3 %	NH_3 zu HNO_2 %	im ganzen oxydiert %
bei: 330	—	2,0	2,0
380	30,2	8,1	38,3
445	81,1	12,0	50,1
560	45,4	19,3	64,7
626	47,2	22,2	69,4
662	48,8	20,9	69,7

1) Ann. Chim. analyt. appl. **23** [1918], 97—104.

Die Ausbeute von Salpetersäure sinkt mit der Konzentration des Platinkatalysators, und die besten Resultate erhält man mit Asbest, der 0,1 % Metall trägt.

Nach dem Ostwaldschen Verfahren ergeben in 24 Stunden:

1 g Plantinblech . . . . 2 kg $H \cdot NO_3$

nach dem Verfahren von Parson:

1 g Platingitter . . . . 18—19 kg NHO_3

1 g Rhodiumasbest . . . . 80 kg HNO_3

(L. Duparc, P. Wenger und C. Urfer)[1]).

Bei Iridiumasbest liegt die höchste Ausbeute zwischen 700—750° C und die Reaktion geht wie beim Platin in zwei Phasen vor sich. Die bis 750° C ansteigende Ausbeute fällt von da an. Die höchste Ausbeute von 56 % HNO_3 wurde bei 700° C und einer Katalysatorkonzentration von 2 % bei einer Gasgeschwindigkeit von 2 l je Stunde erreicht.

Mit Palladiumschwarzasbest wurden bei Anwendung von Sauerstoff und Luft geringere Ausbeuten als 92 % HNO_3 erhalten.

A. A. Campbell[2]) gab folgende Zahlen bei Verwendung von Platingazen für die Ammoniakoxydation:

Aktive Oberfläche von 1 Quadratzoll.

Masche	Drahtdurchmesser in Zoll	Platinfläche auf den Quadratzoll
80	0,0026	1,3873
80	0,0030	1,5841
100	0,0026	1,6951
120	0,0020	1,4748
150	0,0015	1,4821
150	0,0020	1,9573

Masche	Drahtdurchmesser in Zoll	Gewicht des Quadratzolls in g
80	0,0026	0,33815
80	0,0030	0,46592
100	0,0026	0,42268
120	0,0020	0,29863
150	0,0015	0,21009
150	0,0020	0,37329

Masche	Drahtdurchmesser in Zoll	Luftraum auf den Quadratzoll
80	0,0026	0,6272
80	0,0030	0,5774
100	0,0026	0,5676
120	0,0020	0,5715
150	0,0015	0,5990
150	0,0020	0,4886

1) Helv. chim. Acta **11**, 337—348.
2) Journ. Ind. Eng. Chem. **11** [1919], 468—469.

Masche	Drahtdurchmesser in Zoll	Aktive Oberfläche in Quadratzoll pro cbm Platin
80	0,0026	79,9058
80	0,0030	72,6111
100	0,0026	88,0941
120	0,0020	109,0701
150	0,0015	154,8643
150	0,0020	115,341

Masche	Drahtdurchmesser in Zoll	Aktive Oberfläche in Quadratzoll pro g Platin
80	0,0026	4,148
80	0,0030	3,401
100	0,0026	4,013
120	0,0020	4,962
150	0,0015	7,058
150	0,0020	5,243

Eingehend haben B. Neumann und H. Rose[1]) die katalytische Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure untersucht.

Danach ergeben sich bei der Oxydation des Ammoniaks folgende Reaktionen:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 215{,}6 \text{ Cal.}$$
$$2NH_3 + 3O_2 = 2HNO_2 + 2H_2O + 153{,}7 \text{ Cal. gel.}$$
$$NH_3 + 2O_2 = HNO_3 + H_2O + 80{,}9 \text{ oder } 95{,}3 \text{ Cal.}$$
$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 302 \text{ Cal.}$$
$$4NH_3 + 7O_2 = 4NO_2 + 6H_2O = 269{,}5 \text{ Cal.}$$
$$4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O + 431{,}6 \text{ Cal.}$$

Da dieser Oxydationsvorgang bis zur Bildung von Stickstoff führt, so sind die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß ein Zerfall des Ammoniaks bis zum Stickstoff nicht stattfindet.

Bei genügend langer Reaktionszeit sind lange Schichten von Platinmohr, -schwamm oder -asbest angezeigt, da sie bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die Oxydation herbeiführen.

Es wurden ganz engmaschige Platindrahtnetze mit 3000 Maschen auf den Quadratzentimeter bei 3,32 qcm bestrichener Fläche benutzt. Die damit erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle.

1) Z. f. angew. Chem. 1920, 41—44, 45—48, 51—55.

Luft 1 Std. norm.	Vol.-% NH_3 i. Gas-gemisch	Temperatur d. Ofens °C	Dauer der Versuche	Angew. NH_3 ccm norm.	NH_3 1/Std.	Gef. NO ccm norm.	NO_4 1 Std.	NO-Ausbeute
7,80	7,5	450	15	158,1	0,633	99,09	0,396	62,69
8,86	5,7	450	15	172,4	0,689	111,2	0,445	64,51
11,30	7,0	450	10	148,4	0,891	113,3	0,680	76,36
16,86	5,8	450	10	166,0	1,050	160,0	0,965	91,22
19,80	6,0	450	9	189,6	1,267	182,6	1,298	96,06
23,09	7,0	450	10	296,4	1,738	277,4	1,665	95,80
26,98	5,8	450	10	286,7	1,721	261,1	1,567	93,10
31,62	5,8	450	10	324,2	1,991	286,5	1,680	90,40

Bei Anwendung von Platindrahtnetz ergaben sich 89% Stickstofftrioxyd, 7% Stickstoffdioxyd, 4% Stickstoff. Bei 500° C nach den Reaktionen:

$$4NH_3 + 3O_2 = 4NO + 6H_2O + 215{,}6 \text{ Cal.}$$
$$4NH_3 + 6O_2 = 2N_2O_3 + 6H_2O + 258{,}4 \text{ Cal.}$$
$$4NH_3 + 7O_2 = 4NO_2 + 6H_2O + 269{,}5 \text{ Cal.}$$
$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 302{,}0 \text{ Cal.}$$
$$4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O + 431{,}6 \text{ Cal.}$$

Da sich das Platin bei der Ammoniakoxydation mit einer feinen, weißlichgrünen Schicht von Kieselsäure oder Phosphorsäure sowie Kohlenstoff überzieht — Verunreinigungen des Ammoniaks auf Grund seiner Herstellung aus Kalkstickstoff, der Kalziumsilizid, -karbid und -phosphid enthält — und an Wirksamkeit verliert, so muß man das Ammoniakgas vor der katalytischen Oxydation mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden behandeln (Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, D. R. P. 276 720).

J. Baumann[1]) stellte fest, daß Siliziumwasserstoff das Platin bei der katalytischen Ammoniakoxydation vergiftet.

Wie Liljenroth[2]) feststellte, sind geringe Mengen Eisen (bereits 0,02%) von sehr schädlicher Wirkung auf das Platin bei der Ammoniakoxydation. Das letztere soll daher möglichst rein bei diesem Verfahren zur Verwendung gelangen. Iridium- und Palladiumbeimengungen üben einen schädigenden Einfluß nicht aus, so daß das Platin diese Metalle als Beimengungen enthalten darf.

L. Vallery[3]) hat die Stabilität der katalytischen Eigenschaften des Palladiumasbests untersucht und gefunden, daß die Herstellung des Katalysators eine große Rolle spielt.

Auf der Erkenntnis, daß eine Legierung von Palladium und Gold (73,6 Gew.-Teile Gold und 26,4 Gew.-Teile Palladium) bei der Oxydation des Ammoniaks in gleicher Weise wie das Platin wirkt, beruht die Erfindung von F. A. Fahrenwald (Am. Pat. 1 388 995).

1) Chem. Ztg. **44** [1920] 276.
2) Chem. Met. Eng. **19**, 208.
3) Compt. rend. de l'Acad. des sciences **185**, 538—540.

Wenger und Urfer[1]) verbrannten Ammoniak mit der doppelten Menge Sauerstoff über Platinasbest und der vierfachen Sauerstoffmenge über Rhodium und erhielten im ersten Falle bei 550° C etwa 97,7 %, mit Rhodium bei 650° C 69,5 % Ausbeute.

Rhodiumasbest, Rhodiumschwarz oder gleichzeitig mit Platin und Rhodium überzogenen Asbest verwendete die Société d'Études Minières et Industrielles bei ihrem Verfahren zur Ammoniakoxydation (Fr. Pat. 599 851).

Rhodium in einer Menge bis 5 % enthält der von L. Duparc und C. Urfer in Vorschlag gebrachte Katalysator, über den sie ein Gemisch von 4 Vol. Ammoniakgas und 7 Vol. Sauerstoff, ohne es vorher zu trocknen, rasch bei 500—650° C leiten.

Zweckmäßig verwendet man mit Rhodium überzogenen Asbest oder Rhodiumschwarz (D. R. P. 354 321).

Auch die E. J. du Pont de Nemours Co. empfahl die Verwendung von Platin-Rhodiumlegierungen mit einem Gehalt von 2—50 (am besten 5—25) Gew.-% an Rhodium zur Oxydation von Ammoniak (Am. Pat. 1 706 055 [C. W. Davis]; Fr. Pat. 657 467).

Platin im Gemisch mit Wismut- oder Bleioxyd benutzt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. 303 241) bei der Ammoniakoxydation als Katalysator.

Auf einer feststehenden oder drehbaren Trommel ordnete S. Barth unter Gewährung der größten Oberfläche bei der katalytischen Ammoniakoxydation das Platin an (D. R. P. 298 951, 301 352).

b) Eisen, Kobalt, Nickel, Eisenoxyd und deren Oxyde.

Wenngleich das Platin und seine Verwandten für die Salpetersäurekatalyse prädestiniert erschienen, so erwuchs ihnen doch in dem Eisenoxyd ein Konkurrent auf diesem Gebiete, der, wie die Tatsachen beweisen, infolge seiner leichten Zugänglichkeit, seiner Billigkeit und der Möglichkeit, seine katalytische Wirksamkeit im vorliegenden Falle durch Zusätze erheblich zu steigern, das Platin zu überflügeln vermochte.

Die Herstellung der Salpetersäure auf katalytischem Wege durch Oxydation des Ammoniaks erfolgte bereits im Weltkriege im allergrößten Maßstabe unter Anwendung von Eisenoxydkatalysatoren.

Der Altmeister der Chemie, Liebig, verwandte als erster Eisenoxyd als Kontaktstoff bei der Ammoniakoxydation[2]).

Weiterhin fand die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, daß die Oxyde der Eisengruppe dann regelmäßige und gute Ausbeuten erzielen lassen, wenn man sie in Form einer Anzahl getrennter Stücke oder Stückchen anwendet, die vorteilhaft in nicht zu dünner Schicht angeordnet sind. Größe und Form kann von Fall zu Fall, z. B. je nach dem lichten Durchmesser des Kontaktrohres, gewählt werden. Zweckmäßig erhitzt man die Kontaktmittelstücke vor Einführung des letzteren in die Rohre, damit in diesen eine

1) Ann. chim. anal. appl. **23** [1918] 97.
2) Mag. d. Pharm. **33**, 40.

zur Bildung unregelmäßiger Lücken führende Sinterung nicht auftritt. Die Stücke können dicht oder porös sein. Möglichst ist die Gegenwart von Stoffen, die die Wirksamkeit der Oxyde herabsetzen, wie größere Mengen Kieselsäure, Alkali usw., zu vermeiden.

Formbeständig sind die Kontaktmassen, die man durch Entzünden von reinem Eisenpulver im Sauerstoffstrom, Einschmelzen zu Oxyduloxyd und Bringen der erstarrten Masse, z. B. in hirsekorn- bis erbsengroße Körner, erhält.

Um den Gasdurchgang zu erleichtern, kann man den Stücken gasdurchlässige Körper beimischen.

Zwecks Herstellung von Kontaktmassen der angegebenen Art kann man von Nitraten, Hydroxyden oder anderen Verbindungen des Eisens, Mangans, Chroms, Urans usw. ausgehen und aus den durch Kalzinieren bzw. Fällen erhältlichen Produkten Würfel, Zylinder, Kugeln usw. formen, die dann am besten auf 500—700° C erhitzt werden. Auch körnige Metalle (Kugeln) lassen sich durch oberflächliche Oxydierung verarbeiten (D. R. P. 284 815).

Bei den Eisenoxydkontaktapparaten ruht das Eisenoxydgemisch als 10—12 cm starke Schicht auf gelochten Platten in Türmen von 5,5 m Höhe und 4 m Weite.

Die Metalle der Eisengruppe bzw. deren Oxyde mit einem Gehalt an Wismut oder Wismutverbindungen verwendet die Badische Anilin- und Soda-Fabrik zur Herstellung von Stickoxyden aus Ammoniak und Luft bzw. Sauerstoff gemäß ihrem D. R. P. 283 824.

Der Zusatz (3 %) von Wismut oder dessen Verbindungen soll die Kontaktwirkung der genannten Katalysatoren erhöhen.

Die Genannte erhielt bei 700° C mit letztgenanntem Katalysator regelmäßig Ausbeuten, die höher als 90 % waren.

Wie die Genannte feststellte, wirken andere Beimischungen zu dem Eisenoxyd ungünstiger als das Eisenoxyd bzw. Eisenoxyd-Wismutoxydgemisch. Es wurden Versuche mit Eisenoxyd und Kupferoxyd bzw. Ceroxyd und Thoroxyd angestellt.

Die Optimalausbeuten waren bei Eisenoxyd-Kupferoxyd bei 550° C = 53 %, bei Kiesabbrand bei 770° C = 46 %, bei Eisenoxyd-Ceroxyd bei 610° C = 37 % und bei Eisenoxyd-Thoroxyd bei 585° C = 52 %.

Vanadinoxyd (V_2O_5) gab Ausbeuten von 14,6, 17,9, 12,4 und 11,1 % (Stickoxyd) bei 480, 540, 600 und 630° C.

Chromoxyd gab bei 658° C 49,6 % des Ammoniaks als Stickoxyd.

Kupferoxyd gab Ausbeuten von 12,2, 13,3, 24,1 und 13,6 % Stickoxyd bei 665, 710, 800 und 880° C.

Ferner ersetzte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik das Wismut oder seine Verbindungen ganz oder zum Teil durch Blei oder Tellur oder deren Verbindungen, wobei gleichausgezeichnete Ergebnisse erreicht wurden (D. R. P. 303 241).

Auch fand sie, daß nicht nur Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Uran, Mangan, Cer, Zirkon, Thorium usw. durch die Gegenwart von Wismut oder Tellur eine Erhöhung ihrer katalytischen Wirkung bei der Ammoniakoxydation erfahren, daß vielmehr deren vorteilhafte Wirkung, insbesondere von Wismut und dessen Verbindungen, eine allgemeine ist, indem auch andere im vorliegen-

den Falle katalytisch wirkende Stoffe durch die Gegenwart von Wismut oder Tellur bzw. deren Verbindungen in ihrer Wirksamkeit erhöht bzw. dauerhafter gemacht werden. Auch ergab sich, daß bei Verwendung von Platinmetallen das Wismut durch Blei ersetzt werden kann. Für die Herstellung der in der Regel körnigen Kontaktmassen, die bei 600—800° C verwendet werden, empfehlen sich folgende Verfahren:

a) Kupferpulver oder -oxyd verknetet man mit frisch gefälltem Wismuthydroxyd, formt das Gemisch und erhitzt es langsam auf 600° C. Z. B. können gleiche Teile der beiden Verbindungen (CnO und Bi_2O_3) verwendet werden.

b) Man tränkt Schamottekörner mit 10—20% Platinchlorid und etwa 10% Wismutnitrat oder Bleinitrat oder einem Gemisch beider in Lösung und erhitzt.

c) Das auf derartige Träger aufgebrachte Platinmetall wird nachträglich mit Wismut oder Blei aktiviert. Statt oder neben Wismut bzw. Blei kann man auch Tellur in geringen Mengen verwenden.

d) Man trägt in eine Lösung von 20 Teilen Wismutnitrat unter Umrühren 10 Teile reinen Magnesiapulvers und genügend Ammoniak ein.

e) Kupferoxydkörner werden mit einer 5 proz. Ammoniumtelluritlösung getränkt und dann getrocknet (D. R. P. 298 912).

Eisen, Kobalt, Nickel u. dgl. oder Gemische solcher bzw. deren Oxyde enthaltende Kontaktstoffe lassen sich nach der Erfindung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. 304 341) auch dadurch in ihrer Wirkung verbessern, daß man sie mit wasserhaltigen, oxydierenden Mitteln (Nitrate, Chromate) derart behandelt, daß das Kontaktmetall oder sein Oxyd nicht gelöst oder doch nur sehr wenig gelöst wird.

Ferner führten Neumann und Rose die Oxydation des Ammoniaks mit anderen Kontaktsubstanzen als Platin durch.

Bei Eisenoxyd ist die beste Umwandlungstemperatur 670—700° C und die höchste Ausbeute betrug 90%.

Bei Anwendung von Eisenoxyd und Wismutoxyd ließen sich 95% Ausbeute bei 700° C. Bei Eisen genügten Temperaturen von 550—600° C.

Zweifellos ist das Eisenoxyd-Wismutoxydgemisch ebenso wirksam als das Platin[1]).

Das z. B. mit Wismutzusatz verwendete Eisenoxyd ruht auf durchlochten Platten als 10—12 cm starke Schichten in Türmen, die 5,5 m hoch und 4 m weit sind[2]).

In dieser Weise ist der körnige Eisenoxyd-(Wismutoxyd-) Katalysator bei den Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. zur Anwendung gelangt[3]).

W. Reinders und A. Cats[4]) verwendeten ebenfalls Eisenoxyd als Katalysator bei der Ammoniakoxydation und erzeugten mit diesem bei 650—700° C Ausbeuten an oxydiertem Ammoniak von 80—90° C.

1) Z. f. angew. Chem. 1920, 41—44, 45—48, 51—55.
2) Z. f. angew. Chem. 1916, 208.
3) Chem.-Ztg. 1919, 809; 1920, 838.
4) Chem. Weekbl. **9** [1912], 47—48.

Eisen ist auch von K. Kaiser (Brit. Pat. 24 053/1911) als Katalysator bei der Ammoniakoxydation verwendet worden.

Auch Meneghini[1]) bediente sich des Eisenoxyds bzw. der Pyritabbrände zur Oxydation des Ammoniaks.

Die Engländer E. B. Maxted und G. R. Ridsdale fanden, daß sich Eisenoxyd mit dem Oxyd eines zweiten, vorzugsweise elektronegativen (zu Eisen) und bei der Temperatur der Ammoniakoxydation durch Wasserstoff reduzierbaren Metalls (Kupfer) und einem Oxyd oder Hydroxyd eines Erdalkalis als guter Katalysator bei der Ammoniakoxydation erweist. Man löst z. B. reines, kristallisiertes Ferrinitrat und etwa den zehnten Teil davon reines Kupfernitrat in Wasser und fällt die Lösung mit Ätznatron oder Soda.

Die gefällten Hydroxyde oder Karbonate werden gewaschen und mit gelöschtem Kalk zu einer dicken Paste verrührt, getrocknet, in Würfel-, Kugel- od. dgl. Form gebracht und auf 500° C erhitzt (Brit. Pat. 10 781/1915).

Die Genannten füllten diese Katalysatoren in Rohre geringer Bohrung, Platten od. dgl. aus Eisen, Nickel oder Kobalt (Brit. Pat. 126 083).

Von guter Wirksamkeit bei der katalytischen Oxydation des Ammoniaks sollen die Gebilde sein, die H. E. F. Goold-Adams, J. R. Partington und E. K. Rideal durch Zerkleinern der aus den Kontaktstoffen erhaltenen Fäden (Stangen od. dgl.) erzeugten (Brit. Pat. 126 715).

Zu diesem Zwecke wurden Metallhydroxyde, z. B. der Eisengruppe, gefällt und die Niederschläge durch Düsen in Fadenform gepreßt, nachdem sie ausgewaschen und zum Teil getrocknet worden waren.

Versuche mit Eisenoxyd in Form von Kiesabbränden, gefälltem, ganz reinem Eisenoxyd oder Bauxit, mit Braunstein, Kupferoxyd und -spänen führte O. Wehrheim[2]) durch, erhielt aber bei dieser Oxydation des Ammoniaks nur geringe Ausbeuten.

Eisenhydroxyd oder Antimonoxyd oder Gemische beider in feinporöser Form benutzt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik gemäß D. R. P. 335 910 gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungs- oder Bindemitteln zur Ammoniakoxydation als Katalysatoren.

Auch Nickel, Kobalt, Chrom, Mangan und Uran werden nach der Erfindung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. 303 241) durch Wismut oder Tellur in ihrer Kontaktwirkung bei der Ammoniakoxydation gesteigert.

H. E. F. Goold-Adams, J. R. Partington und E. K. Rideal (Brit. Pat. 135 224) verwendeteten eine oder mehrere Gazelagen von Nickel, das oberflächlich in Nickeloxyd übergeführt wird. Es können auf die Nickelgaze auch Nickeloxyd, Chromoxyd od. dgl. aufgebracht werden. Auch kann die Nickelgaze durch durchbrochene Platten aus Eisen, Chrom, Blei, Wismut ersetzt werden.

Ein Gemisch eines Kobaltoxyds und des Aluminiumoxyds, das man zweckmäßig durch Erhitzen eines Gemisches von Kobalt- und Aluminiumnitrat auf 360—650° C erhält, und auf Träger aufgebracht werden kann,

1) Gazz. chim. ital. **42**, I [1912], 126; **43**, I [1913], 81.
2) Diss. Über die Oxydation von Ammoniak, Blausäure und Zyan, Darmstadt 1910.

benutzt die General Chemical Co. zur Oxydation des Ammoniaks durch Sauerstoff (Luft) bei 650—850° C (D. R. P. 350 157).

Dieser Katalysator ist nicht teuer, seine Ausgangsstoffe leicht zugänglich und seine Herstellung einfach. Er ist gegenüber anderen Katalysatoren, wie Kobaltoxyd, länger wirksam und weniger gegen Staub od. dgl. empfindlich.

Kobaltvanadat in Körnerform diente C. Ellis (Ellis Foster Co.) als Katalysator bei der Ammoniakoxydation (Am. Pat. 1 558 598).

Bei Anwendung unedler Metalle oder deren Oxyde bzw. Gemischen oder Verbindungen solcher als Katalysatoren bei der Stickoxydbildung aus Ammoniak unter Verwendung vorgewärmter Reaktionsgasgemische, beugt man einer Zersetzung des Ammoniaks dadurch vor, daß man das Ammoniakluftgemisch, das über 400° C erhitzt wird, vor dem Kontakt nur mit Kieselsäure oder kieselsäurereichem, gegebenenfalls glasiertem Material in Berührung kommen läßt (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 303 331).

Sofern man die Temperatur nicht zu hoch steigert, kann man statt der Kieselsäure oder des kieselsäurehaltigen Materials auch bestimmte kieselsäurearme oder -freie basische feuerfeste Stoffe (Oxyde bzw. Karbonate des Kalziums, Magnesiums oder Aluminiums oder Gemische solcher), und zwar in dichter Form benutzen. Es werden also die metallischen Reaktionsgefäße bzw. -rohre mit dichtem, eisenfreiem oder eisenarmem Kalkstein, Magnesia oder Aluminium in Stücken (am besten mit Glasur aus Borsäure) ausgekleidet oder umgeben (D. R. P. 307 001).

Vor dem Katalysator, der in Stückenform auf einer Siebplatte verwendet wird, ordnet die Badische Anilin- und Soda-Fabrik eine weitere Siebplatte an, auf der körniges, indifferentes Material von geeigneter Kornform und Schichtenhöhe lagert, und die eine Verteilung der Gase auf den Katalysator bewirkt (D. R. P. 366 715).

Ferner reaktivierte die zuletzt genannte Firma die Kontaktmassen (z. B. die gemäß D. R. P. 283 824, 287 009 und 303 241 erhältlichen) indem sie den aktivierenden Stoff (z. B. eine 10 proz. saure Wismutnitratlösung) in feiner Verteilung auf die ermüdeten Kontaktmassen einwirken ließ (D. R. P. 304 232).

c) Kupfer und Kupferverbindungen.

Schönbein[1]) erzeugte mit Hilfe von fein verteiltem Kupfer oder Nickel oder stark erhitztem Eisendraht aus Ammoniak und Luft Nitrite. Analog waren die Verfahren von Tuttle[2]), Péligot[3]) sowie Berthelot und P. de Saint-Gilles[4]).

Kupferpulver oder -oxyd verwendet die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. 303 241) im Gemisch mit Wismutoxyd oder Telluroxyd als Katalysator bei der Ammoniakoxydation.

Kupferdrahtnetz als Katalysator bei der Ammoniakoxydation empfahl Orlow[5]).

1) Journ. f. prakt. Chem. **70** [1857], 129.
2) Ann. **101** [1857], 283.
3) Compt. rend. de l'Acad. des sciences **47** [1858], 1038 u. **53** [1861], 209.
4) Bull. Soc. Paris **5**, 491.
5) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**, 659—660 und Chem. Z. 1908, II, 1499.

Kupfer verwendete auch K. Kaiser (Brit. Pat. 24 035/1911) zur katalytischen Oxydation des Ammoniaks.

Kupferoxyd wird bei der Ammoniakoxydation wirksamer, wenn man es nach der Erfindung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik mit Sauerstoffverbindungen anderer gleichfalls katalysierender Metalle (Mangan und Blei) in Mengen von 10—25 % gemischt verwendet (D. R. P. 301 362).

So tränkt man z. B. 5 Teile gekörntes Kupferoxyd mit 1 Teil Mangannitrat oder Bleinitrat in Lösung und leitet dann nach dem Erhitzen bei etwa 750° C ein vorgewärmtes Luftammoniakgemisch darüber.

Zweckmäßig verwendet man den Katalysator in Erbsengröße und schüttet ihn gleichmäßig in den Kontaktofen (10 cm hohe Schicht auf Schatte-Siebboden). Die Ausbeuten an Stickoxyd sollen 90% und darüber sein.

d) Silber und Silberverbindungen.

Metallisches Silber, das durch Reduktion von mit einem Träger (wie Bimsstein) vermischtem, trocknem, reinem Silberoxyd mittels reduzierender Gase bei unter 100° C erhalten wird, schlugen W. Manchot und J. Haas für die Ammoniakoxydation vor. Bei Verwendung dieses Katalysators bei niedrigerer Temperatur erhält man mehr Salpetersäure; bei höherer mehr Stickoxyde (D. R. P. 300 651).

Silbersalze oder -verbindungen (Silbervanadat, -phosphat, -molybdat oder Silber-Manganchromat benutzte C. Ellis zur Oxydation des Ammoniaks (Am. Pat. 1 237 884).

e) Mangan- und Bleiverbindungen.

Braunstein, der in einem Flintenrohr zum Glühen gebracht war, gab mit darüber geleitetem Ammoniak Stickoxyd[1]). Dagegen erhielten Morveau[2]) und Vauquelin[3]) beim Durchleiten von Ammoniak durch ein erhitztes, mit Braunstein gefülltes Porzellanrohr Ammoniumnitrat.

Braunstein diente auch Meneghini[4]) als Katalysator bei der Ammoniakoxydation.

Schwarz[5]) will bei Anwendung von Natriummanganat 60 % des verwendeten Ammoniaks in Salpetersäure übergeführt haben.

Bleimanganat, -permanganat bzw. -bichromat dienten Tessié du Motay zur Erzeugung von Nitraten oder Salpetersäure aus Ammoniakgas und Luft bei 350—550° C[6]).

Ein Produkt, das man durch Eintragen von Braunstein (Mangandioxyd) und etwas Ätzkalk in Natronlauge, Eindampfen und Erhitzen bis zur Staubtrockne, erhält, geht beim Überleiten von Ammoniak (und Luft) in Manganat über und oxydiert bei schwacher Rotglut Ammoniak energisch zu Salpeter-

1) W. H. Millner, Phil. Trans. **2** [1809], 429; Gilb. Ann. **36** [1810], 291.
2) Scher. Journ. **9**, 370.
3) Polytechn. Journ. **2**, 174.
4) Gazz. Chim. Ital. **42** [1912], I, 126; **43** [1913], I, 81.
5) Polytechn. Journ. **218**, 219.
6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4** [1871], 491.

säure. Aus 17 Teilen Ammoniak gelang es auf diesem Wege 37 Teile Salpetersäure zu erzeugen[1]).

Sodann wurden von Michel und Grandmougin die Superoxyde des Natriums, Bariums, Mangans und Bleis auf ihre Fähigkeit hin, in der Hitze Ammoniakgas zu oxydieren, untersucht.

Hierbei lieferte Natriumsuperoxyd Natriumnitrit und -nitrat in geringen Mengen und Stickstoff.

Bariumsuperoxyd ergab ebenfalls Stickstoff und reines Bariumhydroxyd:

$$3BaO_2 + 2NH_3 = 3Ba(OH)_2 + 2N,$$

Manganoxyd, Stickstoff und Wasserstoff unter Änderung seiner Farbe:

$$6MnO_2 + 2NH_3 = 3Mn_2O_3 + 3H_2O + 2N,$$

Bleisuperoxyd stürmische Gasentwicklung und Wasser unter Änderung seiner Farbe:

$$3PbO_2 + 2NH_3 = 3PbO + 3H_2O + 2N,$$

das gebildete Wasser enthielt salpetrige und Salpetersäure.

Dies ist auf Grund der folgenden Nebenreaktionen erklärlich:

$$6PbO_2 + 2NH_3 = 6PbO + 2HNO_2 + 2H_2O$$
$$8PbO_2 + 2NH_3 = 8PbO + 2HNO_3 + 2H_2O.$$

Um die Zersetzung des Ammoniaks bei höherer Temperatur zu vermeiden, wurden bei Versuchen im chemisch-technologischen Institut I der deutschen technischen Hochschule zu Brünn niedrigere Temperaturen angewendet und die Superoxyde mit einer starken Base zwecks Bindung der sich eventuell bildenden Salpetersäure vermischt. Man benutzte Weldon-Schlamm, Kalziumplumbat und ein Gemisch von Braunstein (Mangandioxyd) und Natronkalk.

Bei 200° C ergab Weldon-Schlamm keine Reaktion, bei gegen 400° C trat salpetrige Säure in der Vorlage auf. Nach längerer Einwirkung ließ sich in der abfiltrierten Lösung des restlichen Inhalts der Reaktionsrohre salpetrige Säure nachweisen.

Kalziumplumbat gab bei etwa 330° C in der Vorlage und im Rohrinhalt salpetrige Säure, im letzteren auch Salpetersäure.

Das Gemisch von Braunstein (64 g) und Natronkalk (15 g) führte bei 300° C bis zur Stickstoffbildung[2]).

Knochenasche imprägnierte C. L. Parsons mit Bleiazetat oder -nitrat, trocknete und erhitzte die Masse. Auch konnte dasselbe Produkt durch Mischen von gepulvertem Bleioxyd und Knochenasche zu einer Paste, Trocknen und Glühen, erhalten werden. Auf diese Weise erhält man einen guten Katalysator für die Ammoniakoxydation (Am. Pat. 1 239 125).

Als Sauerstoffüberträger auf das Ammoniak benutzten L. C. Jones und G. N. Terziev (Semet-Solvay Co.) ein Plumbat eines Metalles, dessen Oxyd bei 750° C nicht schmilzt (Magnesium, Zink, Aluminium und Kadmium) (Am. Pat. 1 037 261).

1) Schwarz, Polytechn. Journ. **218**, 219.
2) E. Donath und A. Indra, Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure, 1913, 211—212.

G. Kaßner fand, daß es möglich und vorteilhaft ist, das Ammoniak mit Hilfe von besonders zusammengesetzten Katalysatoren durch Luftsauerstoff in überwiegender Menge direkt zu Stickstoffdioxyd zu oxydieren.

Die hierzu erforderlichen Katalysatoren müssen gleichzeitig mehrere verschiedenartig wirkende Stoffe enthalten, und zwar Sauerstoff zu verschiedenen Oxydationsstufen leicht aufnehmende und ihn auch leicht wieder abgebende, die sich in gekoppelter Reaktion gegenseitig beeinflussen, so daß sie dadurch den Sauerstoff energischer auf Ammoniak übertragen. Derartige Elementenpaare können sein: Blei und Mangan, Blei und Vanadin, Blei und Molybdän, Blei und Chrom, Blei und Wolfram, Blei und Uran, ferner solche (basische) Stoffe, die aus Ammoniak hervorgegangene, saure Produkte als Salze bei niedrigen Temperaturen binden und bei höheren Temperaturen wieder hergeben, so daß ihr Eingreifen (z. B. Bildung und Zersetzung von Nitraten) die Oxydationskatalyse unterstützt und die Vollständigkeit und Schnelligkeit der Umsetzung erhöht (D. R. P. 414 141; Am. Pat. 1 616 900; Brit. Pat. 213 571).

Man kann also Katalysatoren folgender Zusammensetzung anwenden: Kalziumorthoplumbat und ein Manganoxyd (Mangandioxyd, -oxyd, -oxydul), Bariumorthoplumbat und ein Manganoxyd, Strontiumorthoplumbat und ein Manganoxyd, Kalziummetaplumbat und Kalziummanganit oder -manganat, Striontiummetaplumbat, Strontiummanganat.

Auch Erdalkalipermanganate sind als Mischungskomponenten verwendbar, wenn der gegenüber den Manganaten fehlende Erdalkaligehalt durch Hinzufügen der erforderlichen Menge Erdalkali ergänzt wird.

An Stelle des fertigen Katalysators lassen sich auch Mischungen von Bleimanganat bzw. Manganplumbat mit Erdalkalioxyd oder -hydrat oder -karbonat oder auch Gemische, die Oxyde oder Hydrate oder Peroxyde oder Karbonate oder Nitrate der 3 oder 5 Elemente Blei, Mangan, Barium, Kalzium, Strontium, verwenden enthalten. Auch organische Verbindungen können zur Herstellung der Katalysatoren Verwendung finden.

f) Alkali- und Erdalkalioxyde.

K. A. Hofmann[1]) (D. R. P. 469 432) fand, daß starke Basen, wie die Alkalien und ihre Karbonate, auch die Erdalkalihydroxyde (außer Magnesia), die Fähigkeit besitzen, die Vereinigung von Ammoniak mit Sauerstoff bei so niedrigen Temperaturen zu bewirken, daß die Nitrate dieser Basen nicht zerfallen können. Diese Fähigkeit wird durch Zusatz von Kontaktstoffen (Nickel, Kobalt, Silber, Kupfer oder ihre Oxyde) gesteigert. Dabei kann die Menge der genannten Kontaktstoffe bis zu 1 $^0/_{00}$ herabgehen. Bereits die Berührung mit diesen Metallen fördert die Nitratbildung erheblich, so daß das Nitrat nicht erst gereinigt zu werden braucht, bzw. der Reinigungsprozeß leicht durchführbar ist.

Technischer Natronkalk bewirkt bei 350—420° C ohne irgendwelche Zusätze mit dem Ammoniak-Luftgemisch eine reichliche Nitratbildung, erfordert

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **59** [1926], 204 und 2574.

jedoch zwecks vollständiger Oxydation des Ammoniaks eine sehr große Oberfläche. Daher fügt man zweckmäßig einen der genannten Kontaktstoffe bei.

g) Verschiedene bisher nicht genannte Metalle bzw. deren Verbindungen.

Antimonoxyd, gegebenenfalls im Gemisch mit Eisenhydroxyd benutzt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D. R. P. 335 910) auch in Gegenwart von Verdünnungs- oder Bindemitteln als Katalysator bei der Ammoniakoxydation.

G. Vortmann verwendete aus Zinnoxyd allein oder im Gemisch mit Oxyden des Wolframs, Molybdäns oder Chroms bestehende Kontaktstoffe zur Ammoniakoxydation (Ö. Pat. 79 049).

Das Uran als Kontaktsubstanz ist von Wendriner[1]) als Katalysator bei der Oxydation des Ammoniaks bei 400—500° C in Vorschlag gebracht worden und soll theoretische Ausbeuten ergeben haben.

Cer wird durch Beifügung von Wismut oder Tellur bzw. seiner katalytischen Wirkung bei der Ammoniakoxydation veredelt (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 303 241).

Ceroxyd als Katalysator benutzte Meneghini[2]) bei der Ammoniakoxydation als Katalysator.

Thoroxyd oder dieses im Gemisch mit anderen Oxyden der seltenen Erden (z. B. Ceroxyd) soll nach der Erfindung von A. Frank und N. Caro Ammoniak bei 150—200° C in Gegenwart von Sauerstoff bei 90 % Ausbeute bezogen auf das Ammoniak zur Oxydation bringen (D. R. P. 224 329).

Das Verfahren von Frank und Caro, das mit Cer- und Thoroxyd als Katalysatoren arbeitet, wurde von W. Kochmann (Deutscher Salpeter 1913, 28) als nicht vorteilhaft genug beurteilt.

Weiterhin hat Lipski festgestellt, daß die katalytische Herstellung des Ammoniaks mittels Cernitrid und Cerhydrid aus Stickstoff-Wasserstoff undurchführbar ist[3]).

Thoriumoxyd ist von W. Reinders und A. Cats[4]) zur katalytischen Oxydation des Ammoniaks als Katalysator verwendet worden.

Sodann ersetzte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik entweder das Metall der Eisengruppe bzw. deren Oxyde oder das Wismut bzw. die Wismutverbindungen durch Sauerstoffverbindungen der seltenen Erdmetalle (Lanthan, Cer, Yttrium) und erhielt dabei gleichfalls ausgezeichnete Ergebnisse bei der Ammoniakoxydation (D. R. P. 287 009).

Zirkon benutzte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik im Gemisch mit Wismut oder Tellur als Kontaktstoff bei der Ammoniakoxydation (D. R. P. 303 241).

Weiterhin empfahl Classen zur Oxydation von Ammoniak Katalysatoren aus Verbindungen des Chroms mit Metallen, die sich wie z. B. Chromite

---

1) Z. f. angew. Chem. **23** [1910], 2097.
2) Gazz. Chim. Ital. **42** [1912], I, 126; **43** [1913], I, 81.
3) Z. f. Elektrochem. 1909, 205.
4) Chem. Weekbl. **9** [1912], 47—58.

oder Silberchromat bei den Reaktionstemperaturen nicht zersetzen (Magnesiumoxyd-, Kalziumoxydchromite, Ferrochromite, besonders aber Chromoxyd-Zinkverbindungen) (D. R. P. 302 514). Ihre Herstellung ist einfach.

Mittels Chromoxyd als Katalysator nahm Meneghin[1]) die Ammoniakoxydation vor.

Die Herstellung von Chromoxyd durch Glühen eines Chromsäuresalzes mit einer flüchtigen Base (Ammoniumbichromat oder -chromat usw.) bildet den Gegenstand des brit. Pat. 126 716 (H. E. F. Goold-Adams, J. R. Partington und E. K. Rideal).

h) Katalysatoren aus Basenaustauschern und Schwermetallen.

Die Permuti-Aktiengesellschaft hat gefunden, daß solche aluminatsilikatartigen Stoffe, in denen entweder das Aluminium allein durch ein oder mehrere Elemente, deren Oxyde in Alkali löslich sind, oder gleichzeitig oder aber auch lediglich das Alkali durch ein oder mehrere Schwermetalle ersetzt ist, zur Überführung des Ammoniaks in Stickoxyde derart geeignet sind, daß sie eine Ausbeute von 97—98 % an Stickoxyden ergeben (D. R. P. 298 981).

Man kann hierbei von natürlichen basenaustauschenden und kieselsäureenthaltenden Gesteinen vulkanischer Herkunft (wie Eifeltraß) oder auf künstlichem Wege hergestellten Aluminatsilikaten (Zeolithe, Permutite) ausgehen. Man muß ihnen nur Schwermetalle, wie Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel usw., chemisch (mit Hilfe von Schwermetallsalzlösungen) einverleiben.

Zu nennen sind hier Natriumchromitsilikat und Chromaluminiumsilikat.

i) Herstellung von Katalysatoren aus stickstoffhaltigen Metallverbindungen.

Für die katalytische Oxydation des Ammoniaks sollen sich nach F. Müller (D. R. P. 307 380) auch die Produkte eignen, die man durch Erhitzen von Werner-Salzen unter Luftabschluß auf Temperaturen erhält, die die Verwendungstemperaturen der Katalysatoren nicht überschreiten.

Man setzt z. B. zu der Lösung von Luteochromferrizyanid in verdünnter Salpetersäure die entsprechende Menge Ferrizyankalium in wässeriger Lösung hinzu. Nach einigen Stunden filtriert man den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, verteilt ihn auf Asbest und erhitzt ihn auf 300° C.

Bei Verwendung des so erhaltenen Katalysators zur Ammoniakoxydation soll die Reaktion quantitativ vor sich gehen.

J. C. Clancy (Nitrogen Corporation) zersetzte zwecks Erzeugung von für die katalytische Ammoniakoxydation geeigneten Kontaktstoffen Kupfer- oder Silberzyanamid oder ein Gemisch beider durch Hitze unter oxydierenden Bedingungen. Die Zyanamide können mit Ferro- oder Ferrizyaniden, Wismut-Ferro- oder Ferrizyaniden, Kalzium-Cerium-Ferrozyanid, Cerium-Kobalt-Ferrozyanid, Vanadium-Ferrozyanid oder Molybdän-Ferrozyanid vergesellschaftet werden (Brit. Pat. 163 046).

---

1) Gazz. Chim. Ital. **42** [1912], I, 126; **43** [1913], I, 81.

14. Katalytische Oxydation von wässerigen Ammoniaklösungen.

Die Verwendung von Ammoniak in wässeriger Lösung hat gegenüber der katalytischen Ammoniakgasoxydation den Vorteil, daß man mit höheren Konzentrationen des Ammoniaks die Oxydation auszuführen vermag.

Wie Schönbein 1857[1]) berichtete, fand sich beim Auslaugen von Platinmohr, das einige Zeit mit Ammoniakwasser benetzt in Berührung mit Sauerstoff oder Luft stehen gelassen worden war, mit destilliertem Wasser in dem Auszug Ammoniumnitrit vor. Dichtes Platin wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich auf Sauerstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Wasser ein, dagegen bildeten sich merkbare Mengen von Ammoniumnitrit in der Wärme.

Kupfer bildete bereits bei gewöhnlicher Temperatur aus Ammoniak und Sauerstoff oder Luft Ammoniumnitrat.

Schönbein[2]) erzeugte ferner Kupfernitritammoniak durch Digerieren von Kupferdrehspänen mit wässerigem Ammoniak in Gegenwart von Luft. Daß sich hierbei auch Salpetersäure bildet, stellte Kappel[3]) fest.

Ersetzte man das Kupfer durch Zink oder Eisen, so gelang es, die vorstehende Oxydation in der Kälte nur sehr langsam, beim Erwärmen schneller herbeizuführen[4]).

Ferner ergab das Schütteln einer Kaliumpermanganatlösung mit wässerigem Ammoniak in Anwesenheit von Platinmohr nach einigen Stunden neben einem Niederschlag von Mangandioxhydydrat Ammoniumnitrat[5]).

Wurde hierbei mit überschüssigem Ammoniak gearbeitet, so erhielt man in der Kälte Kaliumnitrit, dagegen bei Anwendung von überschüssigem Kaliumpermanganat in der Siedehitze Kaliumnitrat[6]). Diese Oxydation wurde durch Zusatz von Ameisensäure in bezug auf Dauer gefördert[7]).

Nach Kappel[8]) entsteht beim Digerieren von Kupfer-, Zink- und Eisenspänen mit Ammoniakwasser Salpetersäure.

Beim Aufhängen einer erhitzten Platinspirale über in einem Glase befindlichem Ammoniakwasser (20 proz.) und Einleiten von Sauerstoff kommt die Spirale zum Glühen und es bilden sich erst weiße, dann braune Dämpfe; die weißen Dämpfe sind Ammoniumnitrit, die braunen salpetrige Säure[9]).

N. Smith[10]) benutzte Eisenoxyd, Zinnoxyd, Mangandioxyd und Platin zur Oxydation von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Luft und Wasser.

1) Journ. f. prakt. Chem. **70**, 1, 129—134.
2) Tuttl. Ann. **101** [1857], 283.
3) Jahresber. 1882, 240.
4) Gmelin-Kant, Handb. d. anorg. Chem. I, 1, 293.
5) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **75** [1858], 92; Wöhler, Ann. **136** [1856], 256.
6) Cloetz und Guignet, Compt. rend. de l'Acad. des sciences **47** [1858], 710.
7) Péau de Saint Gilles, Chim. Phys. [3] **55** [1859], 374.
8 Arch. Pharm. [3] **20** [1882], 567.
Ann. Pharm. **136**, 69.
10 Proceed. Chem. Soc. 1906, 39.

Katalysator:	Erhaltenes Nitrit und Nitrat:
Zinnoxyd . . . Manganoxyd .	Dabei 3,05 mg Nitrat auf 5 g angewendetes Oxyd
Eisenoxyd . . Bleisuperoxyd	Geringe Ausbeuten an Nitrit und Nitrat (0,01 mg Nitrat)
Platin	Keine Nitrit- und Nitratbildung
Kupfer und Zinn	Nitrit und Nitrat
Zink	Wechselnd in seiner Wirkung
Eisen- und Manganhydroxyde	Spuren von Nitrit oder Nitrat

Durch Schütteln von reinem Wasser, in dem gallertartiges Eisenhydroxyd suspendiert ist, mit ammoniakhaltiger Luft, erhält nach F. Sestini[1]) salpetrige Säure.

R. Kempf[2]) gelang die Oxydation von Ammoniak in alkalischer Lösung ohne Katalysator zu Salpetersäure; mit Silbersulfit dagegen trat eine Zersetzung bis zum Stickstoff ein.

Brochet und Boiteau[3]) elektrolysierten Ammoniumkarbonatlösung unter Verwendung von Platinelektroden und erhielten mit Stromdichten zwischen 1 und 25 Ampere auf 1 qdm Salpetersäure und Ammoniumnitrat. Auch bei Anwendung von Eisenelektroden fand die Oxydation des Ammoniaks statt.

15. Die Erzeugung usw. von Katalysatoren für verschiedene Kontaktverfahren.

Im Anschluß an die im vorhergehenden abgehandelten Verfahren zur Herstellung von besonderen Katalysatoren für die drei beregten Verfahren sei im folgenden noch auf die Erzeugung verschiedener Katalysatoren für verschiedene derartige Verfahren hingewiesen.

Mit dem aus folgenden ersichtlichen Verfahren bezweckte die Conidelon Société Anonyme (D. R. P. 266 190) die Vergrößerung der Reaktionsbeschleunigung komplexer Vanadium enthaltender Kontaktmassen derart, daß ihre Wirksamkeit die Summe der katalytischen Wirksamkeit der Komponenten wesentlich überschreitet und der Größenordnung nach katalytisch dem Platin sehr nahe steht. Die Erfindung besteht darin, daß eine Lösung, die gleichzeitig Vanadinsäure oder sonstige Vanadiumverbindungen enthält, mit Eisensalzen versetzt und gefällt wird, wobei der Gehalt an Eisen und Vanadium in weiten Grenzen schwanken kann und nicht notwendig einer stöchiometrischen Formel entsprechen muß.

1) Z. f. angew. Chem. **1904**, 1380 und **1905**, 823.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1905, 3972.
3) Chem. Ztg. 1909, 629.

Das Verfahren kann zweckmäßig so ausgeführt werden, daß die Fällung direkt auf dem Kontaktmassenträger vorgenommen wird. Da im Betriebe im Interesse einer großen Volumleistung die ersten Kontaktkammern heißer gehen als dem aus der Literatur bekannten Temperaturoptimum der Reaktion entspricht, so sind Überhitzungen von 350—400° C — also gegebenenfalls bis 800° C — nicht ausgeschlossen, und es ist deswegen vorteilhaft, den Vanadiumgehalt der Kontaktmasse derart niedrig zu halten, daß auch bei diesen Temperaturen die Bildung leicht schmelzbarer Verbindungen — die durch Verminderung der wirksamen Oberfläche der Kontaktmasse und Erschwerung des Gasdurchganges sehr störend wirken — vermieden wird. Die Fällung kann in solchen Lösungen vorgenommen werden, daß nach der Fällung der Vanadiumeisenverbindung die leichtschmelzbaren Salze in Lösung bleiben, so daß die Temperatur der Frittung möglichst hoch zu liegen kommt. Auch wendet man zweckmäßig solche Salze an, die bei der Fällung neben den Oxyden leichtflüchtige Verbindungen ergeben, damit sich beim Erhitzen der Kontaktmasse keine leichtschmelzenden Produkte bilden, die nachteilig für die wirksame Oberfläche und Gasdurchlässigkeit der Masse sein würden.

Z. B. wird eine Ammoniumvanadatlösung in der Kälte mit Salzsäure angesäuert, dann mit Eisenchlorid versetzt und das Ganze mit Ammoniak gefällt. Nach sorgfältigem Trocknen und Auswaschen wird das Ganze zum Austreiben des Ammoniumchlorids vorsichtig erhitzt.

Das bekannte Verfahren der Herstellung von Katalysatoren für chemische Reaktionen in der Weise, daß man die Zeolithe, d. h. Verbindungen, die Alkali- und Erdalkalibasen, Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Wasser enthalten, mit Salzlösungen katalytisch wirkender Metalle oder Oxyde in Katalysatoren überführt und gegebenenfalls die Zeolithe nach erfolgtem Basenaustausch (gegen katalytisch wirkende Salze oder Oxyde) oxydiert oder reduziert, ist von der Permutit-Aktiengesellschaft (D. R. P. 365 366) dahin verbessert worden, daß man die Katalysatoren aus Metallatsilikaten herstellt, in denen das Aluminiumoxyd teilweise oder ganz durch Chromoxyd oder andere Oxyde (des Bors, Vanadins, Wolframs) ersetzt ist.

Verbindungen dieser Art sind:

$$n\,SiO_2 \cdot Cr_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6\,H_2O$$
$$n\,SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6\,H_2O$$
$$n\,SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot Na_2O \cdot 6\,H_2O$$
$$n\,SiO_2 \cdot WO_3 \cdot Na_2O \cdot 6\,H_2O$$

Man kann zwecks Erzeugung dieser Katalysatoren z. B. Alkalisilikate mit einer alkalischen Chromisalzlösung zur Reaktion bringen (vgl. auch D. R. P. 306 209).

Diese gegen chemische Einflüsse beständigen Metallsilikate bringt man nun mit Metallsalzlösungen, deren Metall zum Zwecke der Katalyse eingebracht werden soll, in Berührung. Hierzu eignen sich Salzlösungen des Kobalts, Nickels, Kupfers, Mangans und Bleis; welche Verbindungen später oxydiert oder reduziert werden.

Man erhält z. B. durch vollständigen Austausch folgende Verbindung:

$$5\,SiO_2 \cdot 3\,Cr_2O_3 \cdot 1\,CuO \cdot H\,H_2O$$

Z. B. kocht man 9 g käufliches Ammoniumvanadat mit 100 g Wasser und 3,2 g Natriumhydroxyd oder geht schon vom Natriumvanadat aus. Die erhaltene Lösung wird mit verdünnter Salzsäure so lange versetzt, bis Lackmus eben noch gebläut wird.

Die erhaltene rotgelbe Flüssigkeit wird auf 350 ccm verdünnt und dann mit einem Gemenge von 31,5 g Wasserglas und 31,5 g Wasser versetzt. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit entfärbt, und es fällt ein gallertartiger Niederschlag aus. Während dieser Operation fügt man zeitweise kleine Mengen verdünnte Salzsäure hinzu; wodurch die Flüssigkeit vorübergehend wieder rotgelb und nach kurzer Zeit wieder farblos wird. Das Filtrat des Niederschlags reagiert deutlich alkalisch. Der gesammelte und gepreßte Niederschlag wird getrocknet und hydratisiert. Es entsteht ein hartes körniges Produkt, das mit konzentrierter Salzsäure tief rotgelb wird.

Zusammensetzung des erhaltenen Produkts:

SiO_2	89,5 %
Na_2O	4,07 ,,
V_2O_5	2,09 ,,
Fe_2O_3	1,04 ,,
H_2O	3,81 ,,

Behandelt man dieses Vanadatsilikat mit Salzlösungen anderer Basen, so findet ein Ersatz des Natriumoxyds durch andere Metalloxyde statt (z. B. 0,94 % Na_2O werden ersetzt durch 1,14 % Nickeloxydul. Das aufgenommene Nickeloxydul wird entweder zu Nickelmetall reduziert oder zu Nickeloxyd oxydiert.

Derartige Verbindungen (Chromsilikate od. dgl.) sind als Katalysatoren bei den verschiedensten katalytischen Verfahren verwendbar.

Die Aufbringung der Katalysatoren auf Trägerkörper, die als selbständige Konstruktionselemente derart ausgebildet sind, daß nach dem Zusammensetzen dieser Körper ein allseitig mit Katalysator ausgekleideter langer, zickzackförmiger Spalt entsteht, durch den das Reaktions- (Gas-) Gemisch geleitet wird, haben die Bayerischen Stickstoff-Werke, Aktiengesellschaft und B. Loewe empfohlen (D. R. P. 385 373).

Der Kontaktapparat besteht aus einem gegebenenfalls mit Heizung versehenem Rohr *1* (vgl. Abb. 31, Fig. 1—5), mit den Verschlußköpfen *2* und *3*, von denen der eine das Zuführungsrohr *4* und der andere das Ableitungsrohr *5* sowie einen Thermometerstutzen *6* trägt. Am Boden des Rohres *1* befindet sich eine Platte *7*, die als Unterlage für die Katalysatorträger *8* dient und bei *9* eine Durchtrittsöffnung für das Reaktionsgemisch aufweist. Die Katalysatorträger (Fig. 2) passen in das Rohr *1* hinein und bestehen aus einem gitter- oder netzförmigen flachen Gewebe *10*, das durch die Stützen *11*, den Rand *12* und das in der Mitte befindliche kurze Rohrstück *13* gehalten wird. Sie besitzen' bei *14* eine Öffnung für den Durchtritt des Reaktionsgemisches. Die Präparation der Träger geschieht vor Einbringung in den Apparat derart, daß die Katalysatorsubstanz in die Maschen des Gitters erforderlichenfalls unter Zugabe geeigneter Bindemittel so eingetragen, aufgespritzt oder eingepreßt wird, daß nach Fertigstellung die Oberfläche der Katalysatorschicht *15* (Fig. 3) etwas von dem Rand *12* und dem Rohr *13* überhöht wird. Die nun beiderseitig mit Katalysatormasse bedeckten Träger werden mit

abwechselnd um 180° gegeneinander versetzten Durchtrittsöffnungen *14* im Rohr *1* übereinandergeschichtet und die nun zwei konzentrische Röhren bildenden Ränder *12* und Rohrstücke *13* zwecks Erzielung eines dichten Abschlusses durch die Verschraubungen *16* und *17* aufeinandergepreßt.

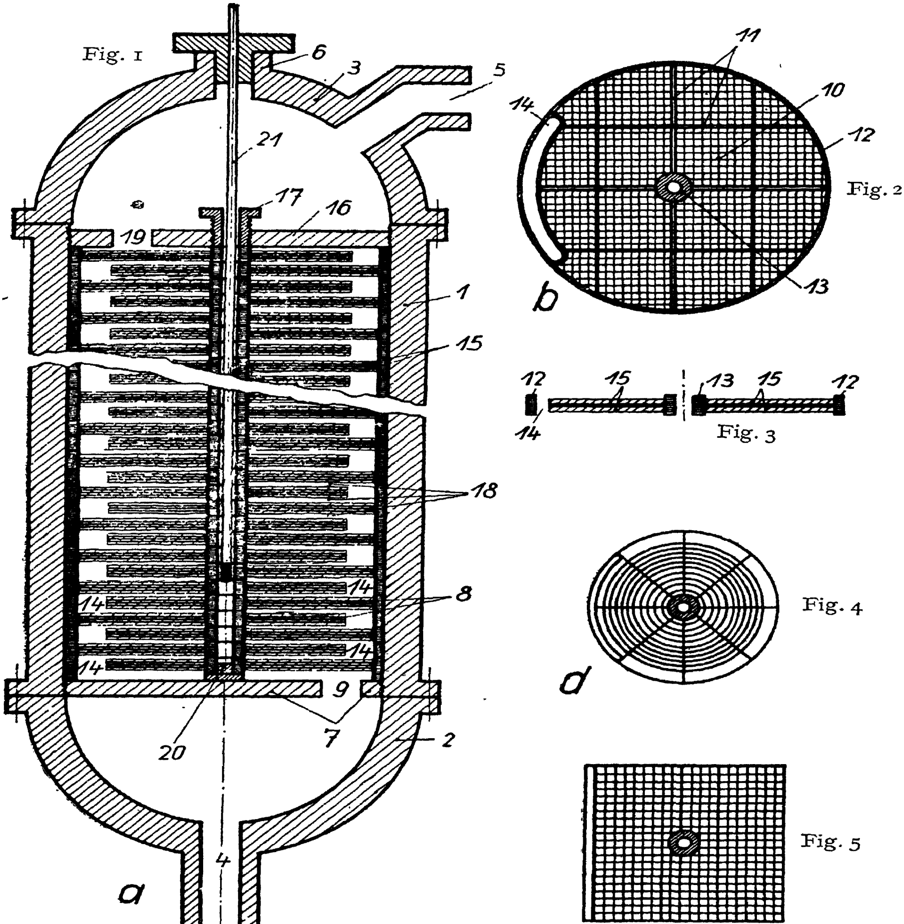


Abb. 31. Kontaktapparat nach D.R.P. 385 373.

Infolge der Überhöhung der Ränder *12* und der Rohrstücke *13* bildet sich jetzt zwischen je zwei Katalysatorflächen ein Spalt *18* aus, der mit den benachbarten je durch eine Öffnung *14* in Verbindung steht. Nach Aufsetzen des Verschlußkopfes *3* ist der Apparat gebrauchsfertig. Die Wirkungsweise ist folgende: Das Reaktionsgemisch tritt durch das Rohr *4* und die Öffnung *9* in den Reaktionsraum ein, geht von dort durch die Spalten *18* und Durchtrittsöffnungen *14* im Zickzackweg zwischen den Katalysatorflächen hindurch, wobei die Umsetzung erfolgt, und gelangt dann durch Öffnung *19* zum Ableitungsrohr *5*. Die Rohrstücke *13* bilden nach Montage der Einsätze ein dichtes Rohr, das an beliebiger Stelle, z. B. bei *20*, verschlossen werden kann und zur Aufnahme eines Thermometers *21* dient. Infolge der zusammenhängenden Struktur der Einsatzkörper wird, besonders wenn letztere aus gut wärmeleitendem Material hergestellt sind, ein guter Temperaturausgleich gewährleistet, so daß sich lokale Überhitzungen sehr schnell ausgleichen. Durch entsprechende Bemessung der Schichtabstände, Schichtgröße und Durchtrittsöffnungen kann man die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches innerhalb des Ofens beliebig einstellen und dadurch dem Fortschreiten der Reaktion anpassen. Die Ausbildung der Trägerkörper kann verschiedenartig sein. So können sie beispielsweise auch aus siebartigen, glatten oder oberflächlich aufgerauhten oder porösen Platten bestehen, je nach den Eigenschaften des zu fixierenden Katalysatormaterials. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, die Träger aus der Katalysatorsubstanz selbst herzustellen, beispielsweise bei Nickelkatalysatoren, wo man zur Erzielung einer besonders wirksamen Oberfläche den aus Nickel bestehenden Träger mittels des Spritzverfahrens elektrolytisch oder durch kathodische Zerstäubung mit Nickel überzieht. Auch die Form des Apparates und der Einsätze kann beliebig verändert werden; so kann beispielsweise der Rohrquerschnitt und dementsprechend die äußere Form der Einsätze quadratisch oder rechteckig sein und das Gitter der Einsätze gemäß Fig. 4 und 5 gestaltet werden. Ebenso kann die Festlegung des Abstandes der Katalysatorflächen untereinander in verschiedener Weise erreicht werden, beispielsweise derart, daß die Träger flache Platten bilden und durch passend geformte, zwischen je zwei Platten gelegte Ringe im richtigen Abstand festgehalten werden.

Aus löslichen, hitzebeständigen Salzen gewann V. Zieren nach dem D. R. P. 386 131 Kontaktträger, indem er feuerfeste, poröse, aber rauhe Körper aus Ton, Schamotte u. dgl. mit der Lösung eines anorganischen Salzes (Platinchlorid) tränkte oder damit überzog, glühte und die eigentlichen Kontaktstoffe (Platin) auf die Kristallhaut niederschlug.

Poröse Katalysatoren in Block- oder Brikettform zu erzeugen, war die Absicht der V. L. Oil Processes Ltd. (D. R. P. 397 683).

Zu diesem Zwecke reduzierte sie ein Gemisch eines oder mehrerer Metalloxyde (Eisenoxyd, Nickeloxyd usw.) und organischer Metallverbindungen (Ferrooxalat, Eisentartrat) in zwei Abschnitten. Im ersten Abschnitt wurde mit Hilfe eines kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels eine Teilreduktion vorgenommen, und im zweiten Abschnitt das unvollständig reduzierte und gemahlene Material mit einer weiteren Menge des Reduktionsmittels gemischt und auf höhere Temperatur erhitzt, so daß das reduzierte Metall zum Sintern kommt.

Hochwertige Katalysatoren erzeugt K. Wolf (D. R. P. 418 724) dadurch, daß unlösliche poröse Stoffe mit Lösungen der Salze von Katalysatormetallen unter Zusatz von Lösungen kolloidaler Stoffe getränkt, bei langsam ansteigender, möglichst niedriger Temperatur getrocknet und sodann unter Oxydation oder Reduktion (je nachdem ein Metall oder Metalloxyd entstehen soll) schwach geglüht werden.

Es wird also derart verfahren, daß poröse Träger, wie beispielsweise unglasierte Tonkörper, gekörnte Magnesia, Bimsstein, Koks usw., beispielsweise mit der Lösung eines Schwermetallsalzes unter Zusatz einer Lösung kolloidaler Substanzen, wie z. B. Leim, Gelatine, Gummi, getränkt und hierauf bei langsam ansteigender, aber möglichst niedriger Temperatur getrocknet werden. Bei richtiger Wahl der Konzentrationen der Salz- und beispielsweise Leimlösung und unter Innehaltung einer möglichst niedrigen Trockentemperatur wird eine ziemlich gleichmäßige Verteilung der Salze in dem porösen Träger erzielt. Das so vorbehandelte trockene Produkt wird hierauf bei sehr langsam ansteigender Temperatur geglüht, und zwar unter Luftzutritt (eventuell im Sauerstoffstrom) oder im Wasserstoffstrom, je nachdem das Metalloxyd oder das Metall selbst als katalytisch wirksame Substanz in Betracht kommt.

Beispiele: 1. 100 g gekörnte Magnesia werden mit einer Lösung folgender Zusammensetzung: 40 ccm 6 proz. Platinchloridlösung und 30 ccm 2 proz. Leimlösung getränkt. Man läßt abtropfen und trocknet bei langsam ansteigender Temperatur bis auf etwa 95° C. Hierauf wird die Masse ebenfalls bei langsam ansteigender Temperatur geglüht.

2. 200 g unglasierte Tonscherben werden zunächst mit einer Lösung von 5 g Silbernitrat in 40 ccm Wasser, der 25 ccm einer etwa 5 proz. Gelatinelösung zugesetzt sind, getränkt und langsam ansteigend bis auf etwa 110° C getrocknet. Hierauf wird schwach geglüht und im Wasserstoffstrome reduziert.

Die gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanz durch die ganze Trägermasse wird also dadurch herbeigeführt, daß die mit dem Gemisch von Metallsalz- und Kolloidlösung vorbehandelte Trägermasse vor der Umwandlung in die eigentliche Kontaktmasse bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet wird. Auf dieser Zwischenstufe des Trocknens findet in der Regel weder eine Zersetzung der angewandten Metallsalze noch eine solche der kolloiden Substanz statt. Am Ende dieser Maßnahme liegt eine gleichmäßige Verteilung der Metallsalze durch die ganze Trägermasse vor, so daß bei hieran anschließendem, oxydierendem oder reduzierendem Erhitzen keine Wanderung der Salzteilchen aus dem Inneren zur Oberfläche des Trägers stattfinden kann.

Das Verfahren ist mit verschiedenen Abänderungen ausführbar. Man kann die Reihenfolge umkehren und, statt zur Salzlösung die Kolloidlösung nach und nach unter Umrühren zuzusetzen, beispielsweise der Gelatinelösung Salzlösung zusetzen, oder aber die Trägersubstanz zunächst mit der Kolloidlösung und die schwach getrocknete, noch etwas feuchte Masse dann mit der Salzlösung tränken. Welche Ausführungsform für einen gegebenen Fall die geeignetste ist, läßt sich leicht durch einige Vorversuche feststellen. Erfindungsgemäß kommt es immer darauf an, daß die mit der Salz- und Kolloidlösung vorbehandelte Trägermasse vor der Überführung in die eigentliche Kontaktmasse bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet wird. Nur

unter Innehaltung dieser Herstellungsbedingung tritt eine gleichmäßige Verteilung in dem porösen Träger und demnach eine größtmögliche Oberfläche der wirksamen Substanz auf. Infolge dieser Oberflächenausbildung der wirksamen Substanz wird deren ionisierende Wirkung auf hindurchstreichende Reaktionsgase entsprechend gesteigert. Außerdem ergibt sich der wirtschaftliche Vorteil, daß verhältnismäßig viel geringere Mengen an wirksamen Substanzen zur Durchführung katalytischer Prozesse erforderlich sind.

Es seien noch einige Parallelversuche angeführt:

1. Es wurden 250 g eines Platinkatalysators gemäß Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

2. Es wurden 250 g eines Platinkatalysators in der Weise hergestellt, daß je 100 g gekörnte Magnesia mit 40 ccm einer 6 proz. Platinchloridlösung getränkt wurden. Bei langsam bis 95° C ansteigender Temperatur wurde die Masse getrocknet, hierauf geglüht.

3. Es wurden 250 g eines Platinkatalysators in der Weise hergestellt, daß je 100 g gekörnte Magnesia mit einer Lösung von der Zusammensetzung: 40 ccm 6 proz. Platinchloridlösung und 30 ccm 2 proz. Leimlösung getränkt wurden. Man ließ abtropfen, erhitzte sofort stark und glühte.

Äußerlich unterscheiden sich diese drei Katalysatoren nicht viel; der graue Farbton ist bei Nr. 2 und 3 etwas dunkler. Nimmt man aber von jedem der drei Katalysatoren 1, 2, 3 ein beliebiges Magnesiakörnchen und bricht es vorsichtig durch, so beobachtet man bei Nr. 1 eine gleichmäßige, die ganze Masse durchsetzende Graufärbung. Die wirksame Substanz ist durch die ganze Trägermasse gleichmäßig verteilt. Bei Nr. 2 dagegen enthält nur die Oberflächenschicht wirksame Substanz, während das Innere der Trägermasse nach wie vor weiß geblieben ist. Auch Nr. 3 zeigt fast dasselbe Bild wie Nr. 2, nur ist unterhalb der Außenfläche des Trägerkornes eine schwache Zone zu beobachten, die leicht hellgrau gefärbt ist. Es macht sich hier schon etwas die Wirkung der kolloiden Substanz (Leim) bemerkbar. Diese Unterschiede treten um so stärker auf, je höher die Konzentration der Salzlösungen ist, mit denen die Trägermasse getränkt wird.

Benutzt man diese drei Katalysatoren beispielsweise zur Oxydation eines Ammoniakluftgemisches zwecks Gewinnung von Salpetersäure, so ergeben sich eine Reihe von Unterschieden hinsichtlich der katalytischen Wirkung, von denen nur einige herausgegriffen werden mögen. Geht man aus von einem Ammoniakluftgemisch, das 11 Vol.-% NH_3 enthält, und beschickt drei gleich dimensionierte Kontaktröhren (aus Quarz) mit je 650 g obiger Katalysatoren, so verhalten sich die Ausbeuten an Salpetersäure durchschnittlich wie 1·4 : 0,8 : 0,9. Der wie beschrieben hergestellte Katalysator Nr. 1 ergibt also die weitaus beste Ausbeute. Hinsichtlich der Lebensdauer ist außerdem Nr. 1 unbegrenzt haltbar, liefert immer dieselbe Ausbeute an Salpetersäure, während die Ausbeuten bei Nr. 2 und 3 in den ersten Wochen nur wenig, nach 2 Monaten bereits sehr merklich abnehmen und sich asymptotisch dem Werte 0 nähern. Das Nachlassen der Wirkung der Katalysatoren 2 und 3 äußert sich meist in folgenden beiden Richtungen: entweder wird das durchgeleitete Ammoniak nicht vollständig zu Stickoxyden oxydiert; die im Glasrohre auftretenden, sonst durchsichtigen hellgelben Stickoxyde werden

undurchsichtig, und es tritt die Bildung eines weißgelben Nebels auf, oder der größte Teil der durchgeleiteten Ammoniakmenge verbrennt unter Bildung von Wasser und Stickstoff, während der Katalysator in ein immer stärker werdendes Glühen gerät. Im letzteren Falle kann man sich dadurch helfen, daß man die Vol.-% NH_3 im Ammoniakluftgemisch herabsetzt. Dadurch sinkt aber nicht nur die in der Zeiteinheit umgesetzte Ammoniakmenge, sondern zugleich die Wirtschaftlichkeit der ganzen Anlage.

Hier sei auf die Erfindung von R. Grießbach, W. Michael und K. Röhre (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) hingewiesen, die durch das D. R. P. 436 671 geschützt ist.

Danach werden Metallhydroxyde, insbesondere für katalytische Zwecke, durch Fällung der betreffenden Metallsalzlösungen als Hydroxyde mit alkalischen Lösungen in der Weise erzeugt, daß das gewonnene Metallhydroxyd mit einer Lösung ausgewaschen wird, deren P_H-Ionenkonzentration mit der am Schluß der vollständigen oder unvollständigen Fällung vorhandenen im wesentlichen übereinstimmt.

Beispiele: 1. Man versetzt eine etwa 30 proz. Aluminiumnitratlösung mit so viel Ammoniakwasser, daß ein P_H von 6,5 (Wasserstoffionenkonzentration von $10^{-6,5}$) erreicht wird. Der entstandene Hydroxydniederschlag wird abgenutscht und mit einer verdünnten Ammonnitratlösung, deren P_H durch Hinzufügen von Ammoniak auf den Wert 6,5 gebracht worden ist, ausgewaschen. Der gewaschene Niederschlag wird zunächst auf dem Wasserbad und sodann im Trockenschrank einer allmählichen Trocknung unterworfen.

2. Es wird analog wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschiede, daß statt eines P_H von 6,5 ein solches von etwa 4,0 eingehalten wird.

3. Es wird ebenfalls analog Beispiel 1 verfahren, nur daß zur Fällung des Hydroxyds so viel konzentriertes Ammoniakwasser hinzugegeben wird, daß das P_H einen Wert von etwa 10—11 erreicht. Das Auswaschen erfolgt mit einer Lösung von gleicher Wasserstoffionenkonzentration.

Die nach den angegebenen Beispielen erzielten Hydroxyde verhalten sich außerordentlich verschieden. 2 filtriert sehr schlecht, 1 gut, 3 noch wesentlich besser. 1 und 2 haben glasiges, 3 kreidiges Aussehen. Die beiden ersteren zeigen ferner in dem Polarisationsmikroskop eine sehr starke, anormale Doppelbrechung. Die Prüfung der katalytischen Wirksamkeit, etwa am Beispiel der Bildung von Blausäure aus Ammoniak und Kohlenoxyd ergibt folgendes: Das nach Beispiel 1 erhaltene Produkt ist am wirksamsten, das des Beispiels 2 steht diesem nur wenig nach, während das nach Beispiel 3 hergestellte Hydroxyd völlig unbrauchbar ist.

In analoger Weise wie basische Hydroxyde lassen sich auch saure Hydroxyde, wie Wolframsäure, Titansäure, Vanadinsäure u. dgl., in bestimmter, leicht reproduzierbarer Form herstellen, indem man die Fällung geeigneter Salzlösungen mit Säuren unter Einhaltung bestimmter P_H-Werte in der zu fällenden Lösung vornimmt.

Während es bei der Fällung basischer Hydroxyde darauf ankommt, daß man beim Auswaschen nicht über den Wert des bei der Fällung benutzten P_H hinausgeht, ist bei der Fällung der sauren Hydroxyde eine Unterschreitung

des bei der Fällung eingehaltenen Wertes, also eine Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration zu vermeiden.

4. Ein Gemisch von gleichen Teilen 20 proz. Aluminiumnitratlösung und 20 proz. Ferrinitratlösung wird mit so viel verdünntem Ammoniakwasser versetzt, daß eine Wasserstoffionenkonzentration von etwa 10^{-4} in der Lösung erreicht wird. Der entstandene gemischte Hydroxydniederschlag wird abgenutscht und mit einer 1 proz. Ammonitratlösung, deren Wasserstoffionenkonzentration durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure ebenfalls auf 10^{-4} gebracht worden ist, ausgewaschen. Darauf wird der Niederschlag zunächst auf dem Wasserbade, sodann im Trockenschrank allmählich getrocknet.

5. Man arbeitet wie in Beispiel 4, setzt jedoch an Stelle des verdünnten Ammoniakwassers konzentriertes wässeriges Ammoniak zu, bis die Lösung eine Wasserstoffionenkonzentration von etwa 10^{-11} zeigt. Das Auswaschen erfolgt mit 2 proz. Ammoniakwasser.

Die nach Beispiel 4 und 5 hergestellten Eisenaluminiumoxyde sind bei gleicher chemischer Zusammensetzung voneinander wesentlich verschieden. Das Produkt nach Beispiel 5 filtriert besser als das nach Beispiel 4. Nach dem Trocknen erhält man in letzterem Falle eine schwarze, spröde Masse von glasigem Aussehen, während im ersteren das Produkt in einer rotbraunen, kreidigen Form vorliegt.

6. Eine 3 proz. Wasserglaslösung wird unter lebhaftem Rühren mit 30 proz. Aluminiumnitratlösung versetzt, bis die Lösung eine Wasserstoffionenkonzentration von etwa 10^{-4} aufweist. Hierauf wird die erhaltene Aluminiumhydroxydkieselsäurefällung mit 1 proz. Ammonnitratlösung von gleicher Wasserstoffionenkonzentration ausgewaschen.

7. Eine wässerige Lösung von Ammoniumwolframat, die im Liter etwa 25 g Wolframtrioxyd enthält, wird mit dem fünften Teil ihres Volumens 2× normaler Wolframsäure versetzt, die ausgefallene Wolframsäure abgenutscht, mit $\frac{n}{5}$ Salpetersäure ausgewaschen und darauf langsam durch Erhitzen bis auf 200° C getrocknet.

8. Die Ammoniumwolframatlösung nach Beispiel 7 wird mit dem gleichen Volumen 62 proz. Salpetersäure versetzt, nach Abfiltrieren mit etwa 20 proz. Salpetersäure ausgewaschen und darauf langsam bis auf 200° C erhitzt.

Die nach Beispiel 7 hergestellte Wolframsäure liegt in einer grauschwarzen, glasigen Form vor, während beim Arbeiten nach Beispiel 8 die Wolframsäure in grüngelber, kreidiger Form erhalten wird.

Als für chemische Großbetriebe geeignete Kontaktmassen erzeugte O. Nicodemus (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (D. R. P. 438 071) dadurch, daß er natürlich vorkommende verkohlbare Stoffe mit Zellstruktur (Tof, Holz) in zerkleinertem Zustande mit Katalysatorlösungen tränkt, durch Pressen formt und sodann den Kohlenstoff dieser Preßlinge verbrennt. Es hinterbleiben harte, hochporöse Kontaktkörper. Zuweilen empfiehlt es sich, die Verkohlung der Preßlinge in Gegenwart von Ammoniak vorzunehmen und vor der Veraschung der Preßlinge etwaige, noch nicht absublimierte

Ammoniumverbindungen herauszuwaschen, wodurch man besonders feinporige Kontaktkörper erhält.

T. König (D. R. P. 488 778) stellt reine Metall- oder Metallmischkatalysatoren für die katalytische Synthese chemischer Verbindungen, dadurch her, daß er pulverförmige Metalle allein oder in Mischung mit anderen Metallen, Metalloxyden, -karbiden usw. unter Druck formt und die Formlinge im Kraftfelde hochfrequenter Ströme frittet.

Die so erhaltenen Massen sind sehr porös und daher sehr wirksam bei katalytischen Gasreaktionen.

Zwecks Erkennung oder Nachweises der nahen Erschöpfung eines Katalysators für Gasreaktionen fügt die Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H. (D. R. P. 473 824) dem eigentlichen Katalysator vor der Formung Stoffe (Kalziumoxyd, -karbid, Aluminiumkarbid, Alkalisuperoxyd usw.) bei, die mit den dem Reaktionsgas beigemischten oder bei der Katalyse entstehenden Katalysatorgiften gegebenenfalls unter Volumenänderung eintretende, zur Zerstörung der ursprünglichen Form der Katalysatormassen führende Reaktionen eingehen.

Die Regenerierung von durch gasförmige Schwefelverbindungen zum Teil oder völlig unwirksam gewordener Katalysatoren streben die Bayerischen Stickstoff-Werke (P. Mangold) dadurch an, daß sie diese Masse (Kupfer-, Eisen-, Nickel-, Chrom- und andere Schwermetalle bzw. deren Oxyde oder Oxydule enthaltende Kontaktmassen) mit Alkalihydroxyd, -karbonat oder -bikarbonat in die ursprüngliche katalytisch wirkende Form überführten, wobei gleichzeitig der Schwefel durch Umwandlung in lösliche Sulfate auswaschbar wird (D. R. P. 416 451).

Bei der Regeneration vorbeschriebener Metallkontaktmassen, z. B. mit Soda, ist folgendermaßen vorzugehen: Es ist, damit das vorhandene Kupfer oder Nickelsulfat usw. als basisches Karbonat gefällt wird, eine ganz bestimmte Konzentration an Natriumkarbonat einzuhalten; dessen Menge muß hinreichen, um eine quantitative Fällung zu bewerkstelligen, sie darf andererseits einen gewissen Überschuß nicht übersteigen, weil sonst leicht lösliche Komplexverbindungen von Natriumkupfer- oder Natriumnickelkarbonaten entstehen, was zu Metallverlusten führen könnte. Als solche Konzentrationen haben sich erfindungsgemäß Lösungen von 0,5—4 % Natriumkarbonat ergeben.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, wird bei einer Temperatur von 90 und 100° C gearbeitet. Es wird also z. B. ein Gemisch von 2500 l 2,4 proz. Sodalösung und 300 kg Katalysatorenmasse unter Rühren zum Sieden erhitzt, damit sämtliche Metallsulfatteilchen mit dem fällenden Reagens in Berührung kommen. Die primär gebildeten Kupferkarbonate spalten unter diesen Bedingungen sowohl die Kohlensäure wie auch das Hydroxydradikal ab und gehen in die entsprechenden Metalloxyde über, während das Sulfatradikal an das Alkalimetall des fällenden Reagenzes gebunden in Lösung geht (vgl. „Über die Dehydration von Cuprioxyddrosolen" Abegg I, S. 650). Die entstandene Natriumsulfatlösung wird abgelassen und die Katalysatorenmasse, um sämtliche löslichen sulfathaltigen Bestandteile zu

entfernen, ausgewaschen. Nach Trocknung ist sie sofort wieder zu verwenden.

Dis analytische Aufarbeitung einer wie oben angegeben behandelteten Kontaktmasse ergab für Ausgangsmaterial ungebraucht und gebraucht sowie für das Regenerationsprodukt folgende Ziffern:

	Kontaktmasse		
	ungebraucht %	nicht mehr aktiv %	regeneriert %
Gesamtschwefel . . .	1,37	4,71	1,32
Gesamtkupfer	25,2	20,10	24,62

Soll der Katalysator zum Teil oder ganz in Form von reinem Metall benutzt werden, so wird er durch Reduktion in Metall übergeführt. An diesem Beispiel ist die gleichzeitige Überführung der Sulfate über das Karbonat in das Oxyd und die gleichzeitige Entfernung des Schwefels in einer einzigen Operation deutlich ersichtlich.

Falls die Regenerierung mit Ätzalkalien durchgeführt werden soll, kann man auf eine Erhitzung verzichten, weil die Dehydratisierung der entstandenen Hydroxyde bereits bei Zimmertemperatur oder wenig darüber (30—40° C) mit merklicher und zu einem technischen Prozeß ausnutzbarer Geschwindigkeit verläuft. Dies ist besonders der Fall bei Kupfer und Nickel, wobei übrigens die entsprechend gewählten Ätzalkalienkonzentrationen nach oben nicht so begrenzt sind, da die Alkalilöslichkeit der ausgefällten Oxyde wesentlich geringer ist (vgl. Abegg I, S. 603); so wird das Kupfer in 250 ccm einer 2 proz. Kupfersulfatlösung durch die Zugabe von 100—300 ccm n/2 Natronlauge bei Temperaturen von 22—50° C in technisch brauchbaren Zeiten quantitativ gefällt.

Im Falle einer ungenügenden Porosität der Trägermasse kann es durch den Verbrauch der alkalischen Regenerierungsflüssigkeit durch die an der Oberfläche im Überschuß vorhandenen Metallsalze vorkommen, daß das Hineindiffundieren von frischem Fällungsmittel in das Innere erschwert ist. In solchen Fällen kann man die Diffusionsgeschwindigkeit erhöhen, indem man unter erhöhtem Druck und bei entsprechender Temperatur arbeitet. So wurden z. B. 150 kg Kupferasbeststeinstücke von 15—20 mm Durchmesser, die 2000 Stunden lang im Betriebe gewesen waren, mit 2 cbm 2 proz. Natriumkarbonatlösung bzw. n/2 Natronlaugenlösung im Autoklaven bei 150—180° C erhitzt. Die Kochtemperatur war dabei, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, verschieden. Nach Beendigung des Kochens wurden zuerst die ganzen Asbeststeinstücke herausgenommen, dann die Flüssigkeit von dem entstandenen Schlamm abfiltriert und die einzelnen getrennten Bestandteile der Analyse unterworfen. Die entstandene Schlammenge schwankte nach dem Trocknen zwischen 8 und 12 % der Einwage. Die Bestimmung ergab in einem Fall 28,61 % Cu. Die Ergebnisse der im Autoklaven vorgenommenen Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Autoklaven-probe	Zugesetzte Flüssigkeit	Erhitzungs-temperatur	Erhitzungs-dauer Minuten	Regen. Kontaktmasse	
				Gesamt-Cu %	Gesamt-S %
I	Na_2CO_3	155°	15	24,67	1,08
II	Na_2CO_3	150°	30	25,21	1,34
III	Na_2CO_3	180°	90	—	1,21
IV	Na_2CO_3	180°	60	24,89	0,87
V	NaOH	183°	60	25,21	0,87

Entsprechende Versuchsbeispiele lassen sich natürlich auch für andere Metalle, z. B. Nickel usw., beibringen.

Das vorstehend beschriebene Verfahren hat nichts gemeinsam mit den Vorschlägen, in der Fetthärtung gebrauchte Katalysatorenmassen durch teilweise Verseifung der entstandenen Fetteilchen bzw. durch Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers von den aus der Anwendung herrührenden Fremdstoffen zu befreien und sie danach durch Wasserstofferhitzung in wieder anwendbare Form überzuführen, noch mit dem Vorschlag, die in ihrer Wirksamkeit abgeschwächten Metalle durch Säure herauszulösen und sie danach mit Alkali wieder niederzuschlagen, um sie schließlich über ihre Oxyde oder Hydroxyde wieder in das aktive Metall zu verwandeln. Ebensowenig berührt sich das vorstehende Verfahren mit einem amerikanischen Vorschlage, bei dem unlösliche Kontaktmassen, die aus Metallsalzen der Bor- oder Kieselsäure bestehen, durch Umlösen mit einer Alkalikarbonatlösung in lösliche Form gebracht werden und durch Ausfällung der sauren Metallsalzlösung mit der Alkaliborat- oder Alkalisilikatlösung in äquivalentem Verhältnis erneut die Kontaktträgermasse gebildet wird.

Kontaktträger von großer mechanischer Festigkeit erzeugt die I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., indem sie einen der Katalysatorkomponenten (Zinkoxyd) mittels eines mehr oder weniger löslichen Magnesiumsalzes (Magnesiumchlorid) in feste Form bringt, dann die Säure aus dem Salz oder den Salzen austreibt und hierauf den anderen Katalysatorkomponenten (Alkalichromat) zufügt (Brit. Pat. 286 284). Schließlich reduziert man mit einem Wasserstoff-Kohlenoxydgemisch bei etwa 450° C unter etwa 200 Atm. Druck.

Patenttabellen

1. Die Katalysatoren des Schwefelsäure-Kontaktverfahrens

a) Platin

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
E. P. 6069/1831	Peregrine Phillips jr.	Platin in Form von Röhren, Fäden usw. in Porzellanrohren als Katalysator benützt.
E. P. 590/1852	Petrie	Platinasbest als Kontaktsubstanz verwendet.
E. P. 188/1854	Thornwaite	Platinasbest oder Sesquioxyde des Chroms, Eisens u. dgl. als Katalysatoren verwendet.
E. P. 982/1854	Trueman	Platin in Drahtform oder auf Bimsstein o. dgl. aufgebrachtes Metall als Kontaktstoff verwendet.
E. P. 183/1855	Schmersahl und Bouck	Verwendung von Platindraht oder -folie als Katalysator.
E. P. 16 254/1900	E. Raynaud und L. Pierron	Benutzung von Kontaktkörpern verschiedenen Platingehalts.
E. P. 3327/1901	Rabe	Der Platinasbest od. dgl. wird in verhältnismäßig breiten Schichten verwendet.
D. R. P. 119 059	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Der Platinasbest wird auf Platten oder Sieben in den Kontaktrohen gelagert.
E. P. 12 781/1901 F. P. 312 228	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Zwecks Ersparnis an Platin wird der Prozeß geteilt und zwischen beiden Teilen das gebildete Schwefeltrioxyd zur Absorption gebracht.
D. R. P. 134 738	Langhans	Verwendung der Doppelverbindungen des Methylsulfids und dessen Homologen mit Halogenverbindungen des Platins als Kontaktstoff.
D. R. P. 136 134 E. P. 247 48/1899 Ö. P. 10 510 F. P. 295 238 u. Zus. Belg. P. 147 437 A. P. 690 133	Verein chemischer Fabriken	Kombination eines Eisenoxyd- und eines Platinkontaktapparates.
D. R. P. 371 415	E. Nowack	Kombination kleiner hochkonzentrierter mit größeren, weniger konzentrierten Kontaktmassen.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 418 868	Gesellschaft für nautische Instrumente G. m. b. H. und O. Martienssen	Ersatz des Platins durch Legierungen des Platins mit Ruthenium.
Pat. Anm. P. 15 803	Projahn	Platin wird im Gemisch mit Aluminiumsulfat angewendet.
A. P. 1 111 502	Spencer, Kellog & Sons	Trocknes Aluminiumoxyd wird mit einer Palladiumlösung zwecks Herstellung von Kontaktmassen behandelt.
A. P. 1 388 995	F. A. Fahrenwald	Man verwendet Legierungen des Palladiums mit Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Gold, Silber und Platin als Kontaktstoffe.
	b) Träger für das Platin	
E. P. 3278/1875	Squire und Messel	Platinierter Bimsstein, der durch Behandeln von Bimsstein mit einer Platinchloridlösung, Amoniumchlorid und Erhitzen erhalten wird, dient als Kontaktsubstanz.
D. R. P. 4566	Cl. Winkler	Besonders wirksame Kontaktstoffe durch Überziehen von Asbest, Glaswolle, Bimsstein, Kieselgur, Ton usw. mit Platin, Iridium und Palladium.
D. R. P. 42 215	E. Hänisch u. M. Schröder	Man verwendet platinierte Kontaktmasse.
D. R. P. 102 244 E. P. 25 158/1858	Aktiengesellschaft f. Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo (T. R. Schillito)	Lösliche Salze (Magnesiumsulfat) als Träger für das Platin.
D. R. P. 119 279	Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cie.	Gesinterte Tonkörper als Träger von Platin usw.
D. R. P. 128 554	Aktiengesellschaft f. Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo und M. Schröder	Mit Platinchlorid versetztes Wasser wird auf Ton, Lehm usw. zur Einwirkung gebracht.
D. R. P. 127 846	Neuendorf	Erdalkalisulfate als Träger für Platin.
D. R. P. 131 871 133 871 E. P. 6828/1901	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Oxyde, Hydroxyde oder Salze der Alkalien, Erdalkalien, Erden oder Metalle mit flüchtigen Säuren, werden mit Salzen aus flüchtigen Basen mit schwer- oder nichtflüchtigen Säuren behandelt und erhitzt. Es entstehen Träger für Platin usw.
D. R. P. 134 928	W. Majert	Ein Platinsalz wird in Alkohol (auch Methylalkohol), Azeton oder Essigäther gemischt und das Lösungsmittel verbrannt.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
E. P. 120 551 F. P. 491 444	G. Frabetti	Zwecks Herstellung von Platinasbest wird Platin in Königswasser gelöst, die Lösung bis zum Austreiben der Salpetersäure eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, die erhaltene Chlorplatinsäure mit Soda neutralisiert, zum Imprägnieren von in Gegenwart von destilliertem Wasser fein zerteiltem Asbest verwendet, auf 60° C erhitzt und mit Ameisensäure bis zum Erhalten trüber Flüssigkeit verrührt, worauf die Chloride mit Wasser ausgewaschen werden.
E. P. 1216/1900	P. Babatz	Platin wird auf chemischem oder elektrolytischem Wege auf Körper aus Asbest, Gips, Porzellan usw. aufgebracht.
D. R. P. 140 353 E. P. 10 729/1901	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Eisen-, Kupfer- oder Chromoxyd als Träger von Platinschwarz.
D. R. P. 142 855 E. P. 16 206/1902 Ö. P. 15 539 F. P. 323 491 Belg. P. 164 891 A. P. 752 165	Verein Chemischer Fabriken in Mannheim	Anwendung des Platins in Form von platinierten Asbestgeweben.
D. R. P. 188 503	Neumann	Dichte Träger, die man z. B. aus porösen Körpern, Wasserglas und Flußsäure oder Bariumchlorid und Schwefelsäure erhält, dienen zur Aufnahme von Platin.
D. R. P. 218 725	Neumann	Zunächst sollen poröse Körper mit einem Niederschlag versehen und sodann platiniert werden.
E. P. 10 351/1902	Carey, Heslop und United Alkali Co.	Anorganische Salze als Träger für Platin.
D. R. P. 225 705	O. Niedenführ	Hohle Metallkugeln als Träger für Platin.
D. R. P. 267 868	A. de Montlaur	Auf Glimmerblättchen, -bänder oder -platten werden Doppelverbindungen von Thiosulfat mit Verbindungen des Platins, Golds, Silbers usw. überzogen und auf Rotglut erhitzt. Auch kann man Platinchlorid oder Goldesquichlorid in ätherischen Ölen gelöst bei Rotglut auf den Trägern reduzieren.
D. R. P. 317 979	V. Zieren	Hohle Tragkörper für das Platin aus unglasiertem, gebranntem Porzellan und anderem keramischen Material.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 342 094	E. Merck, Chemische Fabrik, E. Kuhtz und K. Roth	Auf Kohle werden in Gegenwart von Schutzkolloiden (Gelatine, Dextrin) kolloide Metallniederschläge der Platingruppe erzeugt und erhitzt.
D. R. P. 354 212	E. Weintraub	Siliziumoxykarbid als Träger für das Platin.
A. P. 1 423 978	General Electric Company	Siliziumoxykarbid als Träger für das Platin.
D. R. P. 440 338 E. P. 265 938	T. von Artner	Die Trägerkörperchen für das Platin werden vor der Imprägnierung mit Alkohol behandelt.
A. P. 794 512	R. Knietsch (Badische Anilin- und Soda-Fabrik)	Gebrannte Pyrite als Träger für Platinmohr.
A. P. 1 043 580	B. E. Eldred (Commercial Research Co.)	Ein Kern aus Gold, Silber oder Kupfer wird mit Platin überzogen.
A. P. 1 157 293	C. J. Brockbank (Carborundum Company)	Carborundum (Siliziumkarbid) als Träger mit Platin beladen.
A. P. 1 314 952	C. Ellis (Ellis-Foster Co.)	Körner aus Chrom- oder Zinn- und Chromoxyd werden mit einem fein zerteilten Metall der Platingruppe überzogen.
A. P. 1 547 236	L. H. Reyerson	Kieselsäuregel als Träger für das Platin.
A. P. 1 577 186 1 577 187	W. A. Patrick	Kieselsäuregel wird mit Schwermetallsalzlösungen behandelt.
A. P. 1 683 694	W. A. Patrick (Silica Gel Corporation)	Kieselsäuregel wird mit Schwermetallsalzlösungen behandelt.
E. P. 212 034	W. A. Patrick (Silica Gel Corporation)	Kieselsäuregel wird mit Schwermetallsalzlösungen behandelt.
E. P. 212 035	W. A. Patrick (Silica Gel Corporation)	Kieselsäuregel wird mit Schwermetallsalzlösungen behandelt.
E. P. 286 309	Silica Gel Corporation (M. Latshaw und W. L. Judefeind)	Kieselsäuregel wird mit Schwermetallsalzlösungen behandelt.
A. P. 1 636 685	C. D. Downs	Eisenteile werden mit einer Eisenaluminiumlegierung überzogen.
	c) Metalle (außer Platin)	
D. R. P. 255 071	F. Lehmann	Man schlägt Titan im Gemisch mit anderen Metallen nieder auf den Trägern.
D. R. P. 263 392 F. P. 454 893 E. P. 5079/1913 N. P. 22 895	Farup	Eisen und Titan enthaltende Kontaktmassen.
Ö. P. 68 190	A. Classen	Eisenlegierungen (Molybdän-Eisen) als Kontaktkörper.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
E. P. 25 702/1911	H. J. Hannover	Poröse Metalle als Katalysatoren verwendet.
F. P. 457 569	E. W. Anderson	Poröse Metalle als Katalysatoren verwendet.
F. P. 576 680	A. B. Lamb	Eisen oder Eisenoxyd mit Cer-, Kalium- oder Natriumoxyd und Silizium- oder Aluminiumoxyd als Kontaktmassen.
	d) Eisenoxyd.	
E. P. 731/1853 E. P. 788/1853	Robb	Kiesabbrände als Katalysatoren bei Dunkelrotglut.
D. R. P. 107 995 E. P. 17 266/1898 Ö. P. 484 F. P. 280 393 Belg. P. 137 510 A. P. 681 698 D. R. P. 108 446 E. P. 31 885/1899 Ö. P. 483 Belg. P. 140 695	Verein Chemischer Fabriken in Mannheim	Rotglühendes Eisenoxyd als Katalysator.
D. R. P. 136 134 Ö. P. 10 510 E. P. 24 748/1899	Verein Chemischer Fabriken in Mannheim (A. Clemm)	Es wird ein Eisenoxyd- und ein Platinkontakt verwendet und zwischen beide eine Filtriervorrichtung geschaltet.
D. R. P. 139 554 A. P. 700 512	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning C. Krauss und R. Müller von Berneck	Mit Ferrosulfat imprägnierte Kiesabbrände als Kontaktmassen.
D. R. P. 154 084 E. P. 17 034/1900 Ö. P. 2519 F. P. 280 393 Belg. P. 137 510 A. P. 758 44	Verein Chemischer Fabriken in Mannheim (Lunge und Pollitt)	Arsenhaltiges Eisenoxyd als Katalysator.
A. P. 664 630	H. H. Frosch	Eisenoxyd (aus Schwefeleisen) als Katalysator.
A. P. 686 021	Blackmore	Eisenoxyd als Katalysator.
A. P 948 947	T. J. Wrampelmeyer	Brikettieren von Kiesabbränden für ihre Verwendung als Katalysatoren.
A. P. 988 640	Mc. Fetridge	Fein zerteiltes Eisenoxyd (erhalten durch Abrösten von Pyrit) als Kontaktmasse.
D. R. P. 163 835 179 588	H. Hilbert und Bayerische Akt.-Ges. für Chemische und Landwirtschaftlich-Chemische Fabrikate	Pyritabbrände als Katalysatoren.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 238 371	K. Albert und H. Schulz	Verbindungen des Eisensuperoxyds mit Erdalkalioxyden dienen für die Schwefelsäureherstellung als Katalysatoren.
D. R. P. 373 446	Richard Forster & Co.	Die Kiesabbrände gelangen direkt aus dem Mehretagen-Röstofen in einen Kontaktraum mit Rosten und Sieben bzw. jalousieartigen Wänden.
D. R. P. 440 621 Ö. P. 107 838 Schweiz. P. 121 337 F. P. 604 636	K. Kudoh	Schwefelkies als Kontaktsubstanz bei der Schwefeldioxydoxydation.
E. P. 2192/1909	A. M. G. Sebillot und L. Mauclaire	Man verwendet Eisenperoxyd als Katalysator bei der Schwefeldioxydoxydation.
E. P. 5847/1914 F. P. 575 599	O. H. Volpy und O. D. Lucas (V. L. Oil Processes Ltd.)	Man stellt Briketts aus rotem Eisenoxyd, Mangankarbonat, Kohle, Aluminium und Eisenoxyduloxalat her, nachdem man dieses Gemisch zum Sintern erhitzt hat.
E. P. 320 930	S. Robson	Eisenoxyd wird in gesinterter oder poröser Klumpenform als Katalysator bei der Schwefeltrioxydherstellung verwendet. Gegebenenfalls werden Chrom-, Vanadin-, Mangan-, Zink- od. dgl. Verbindungen hinzugefügt.
Schweiz. P. 76 557 91 208 91 856	H. Fritzweiler, C. Stuer und Chemische Fabrik Rhenania	Raseneisenstein, Bauxit o. dgl. werden zu sehr festen Formstücken zusammengepreßt und geglüht bzw. einem Reduktionsprozeß unterworfen.
A. P. 1 739 306 1 739 307	H. N. Holmes	Gele mit mikroskopisch bzw. ultramikroskopischen Poren werden mit einem Katalysator (Eisenhydroxyd, Platin) imprägniert.
	e) Metalloxyde (allgemein).	
E. P. 188/1854	Thornthwaite	Eisen- und Chromoxyd werden als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxydherstellung verwendet.
E. P. 982/1854	Trueman	Erhitztes Eisen-, Kupfer-, Chrom- und Manganoxyd dienen als Katalysatoren bei der Oxydation des Schwefeltrioxyds.
E. P. 183/1855	A. E. Schmersahl und J. A. Bouck	Man verwendet mit Kupfer- und Chromoxyd gefüllte Rohre als Kontakt bei der Schwefeltrioxydgewinnung.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 4566	Cl. Winkler	Man bringt Oxyde des Eisens, Chroms, Mangans, Kobalts und Kupfers auf lockeren porösen Körpern (als Träger) zur Abscheidung.
D. R. P. 121 906 E. P. 11 792/1901	Briegleb	Formung der als Kontaktsubstanz zu verwendenden Metalloxyde (Eisen-, Kupfer- oder Chromoxyd) zu Briketts, Glühen der letzteren auf Rost in einem Schacht.
D. R. P. 142 410 Ö. P. 10 511 E. P. 4610/1901 F. P. 295 238 Belg P. 155 501	Verein Chemischer Fabriken in Mannheim (A. Clemm)	Man verwendet Kupfer-, Chrom- und Mangonoxyd als Kontakt- bzw. Filterstoffe für die heißen Röstgase.
D. R. P. 238 371 A. P. 1 018 402	K. Albert und H. Schulz	Gemenge von Eisenoxyd und Barium- bzw. Strontiumoxyd werden bei 450—550° C im Sauerstoff (Luft) erhitzt. Es bilden sich Eisenperoxyd-Erdalkaliverbindungen, die als gute Katalysatoren bei der Schwefeldioxydoxydation zu brauchen sind.
E. P. 12 981/1913	Dewar und Liebmann	Gemische von hydratischen oder wasserfreien Oxyden oder Karbonaten von zwei oder mehr katalytisch wirkenden Metallen (Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen) oder Gemische der Oxyde dieser Metalle mit Platin, Palladium oder Silber werden bei 70° C mit Wasserstoff auf Kontaktstoffe verarbeitet.
D. R. P. 434 911	K. Hahn (I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges.)	Sehr geringe Mengen an Eisenoxyd, Abbränden, Vanadinverbindungen usw. werden bei der Schwefeldioxydoxydation als Kontaktstoffe verwendet.
A. P. 1 007 516	J. W. Beckman (American Cyanamide Co.)	Man mischt gepulverte Kieselsäure mit Kupferoxyd und körniger Tonerde und erhitzt das Gemisch auf 1200° C zwecks Erzeugung eines Katalysators für die Schwefeldioxydoxydation.
A. P. 1 143 332	Sulzberger	Mit Wasserstoff behandeltes Nickelsilikat wird bei der Schwefelsäuregewinnung als Katalysator verwendet.
A. P. 1 577 186	W. A. Patrick	Lösungen leicht hydrolysierbarer Schwermetallsalze werden mit einem, mit der bei der Hydrolyse frei werdenden Säure reagierenden Stoff verrührt, so daß sich ein

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
		Hydrogel aus der entstehenden Lösung bildet. Man erhält so: Eisenoxyd-Kieselsäure, Eisenoxyd-Kupferoxyd - Kieselsäure, Eisenoxyd - Magnesiumoxyd - Kieselsäure, Eisenoxyd - Kadmiumoxyd - Kieselsäure, Eisenoxyd - Zinkoxyd-Kieselsäure, Eisenoxyd - Manganoxyd - Kieselsäure, Aluminiumoxyd-Kupferoxyd-Kieselsäure.

f) Kupfer und seine Verbindungen.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
E. P. 753/1871 1682/1871	H. Deacon	Kupfersalze werden als Katalysatoreu bei der Schwefeldioxydoxydation benutzt.
E. P. 1908/1871	H. Deacon	Man tränkt gebrannten Ton in Stückenform mit Kupfersulfat und erhält hierdurch eine Katalysatormasse für die Schwefeldioxydoxydation.
E. P. 3278/1875	Squire und Messel	Kupfer- und Chromoxyd werden als Kontaktstoffe bei der Schwefelsäureherstellung verwendet.
E. P. 15 151/1899	H. Deacon	Kupfersulfat wird mit Gips oder Ton zu Kontaktkörpern geformt.
Ö. P. 9035	Verein Chemischer Fabriken in Mannheim (A. Clemm)	Kupfersulfat dient als Katalysator bei der Schwefeltrioxyderzeugung.

g) Manganverbindungen.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
E. P. 12 264/1848	Laming	Bimsstein wird mit 1% Mangansuperoxyd bis zu 316° C erhitzt, wobei man einen Katalysator für die Schwefeldioxydoxydation erhält
F. P. 50 927	Ch. C. Scalione und J. C. W. Frazer	Mangansuperoxyd, das kleine Mengen eines oder mehrerer Oxyde des Kupfers, Silbers oder Kobalts enthält.

h) Chrom und seine Verbindungen.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 274 345	Classen	Man verwendet Chrom oder Metalllegierungen wie Chrom-, Vanadin-, Molybdän-, Siliziummangan-, Siliziumaluminiummanganeisen bzw. Legierungen dieser miteinander bei der Schwefeldioxydoxydation als Kontaktstoffe.
E. P. 8192/1908	A. C. Matignon, R. E. M. Trannoy, E. Urbain, A. Feige und A. Varley	Poröses Chromoxyd als Katalysator bei der Schwefelsäureanhydridherstellung.
F. P. 659 644	National Processes Ltd.	Man läßt von einem Chromhydroxydgel eine oder mehrere un- oder schwerlösliche Basen adsorbieren.

i) Zinnoxyd.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 316 858 Ö. P. 79 025	G. Vortmann	Man verwendet Zinnoxyd allein oder mit indifferenten Stoffen gemischt bei der Schwefeltrioxydherstellung als Katalysator.
F. P. 493 571 A. P. 1 204 142 1 204 143 1 227 044	C. Ellis und H. M. Weber (Ellis-Foster Co.)	Gemische von Zinnverbindungen mit voluminösem, freiem Chromoxyd oder Chromsäure werden als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxyderzeugung verwendet.
	k) Aluminiumverbindungen.	
A. P. 1 314 280	H. H. Meyers (Armour Fertilizer Works)	Ein wasserlöslicher Doppelsulfat des Kaliums und Aluminiums (Alunit) dient zur Überführung des Schwefeldi- in -trioxyd.
A. P. 1 605 088	R. Wolcott (Texas Co.)	Durch Erhitzen des Diaspors (hydratisiertes Aluminiumoxyd) erhaltenes Aluminiumoxyd läßt sich als Schwefelsäurekatalysator verwenden.
	l) Vanadin und seine Verbindungen.	
D. R. P. 128 616 A. P. 687 834 E. P. 8545/1901	E. de Haën	Man verwendet Vanadin oder dessen Verbindungen (insbesondere die Vanadinsäure) als Sauerstoffüberträger bei der Schwefeldioxydoxydation.
E. P. 1385/1901 F. P. 307 624	Farbwerke Höchst vorm. Meister, Lucius & Brüning	Vanadinsäure als Kontaktstoff bei der Schwefelsäureerzeugung auf katalytischem Wege
D. R. P. 266 190 E. P. 5174/1913	Conidelon Société Anonyme	Lösungen von Vanadinsäure oder anderen Vanadinverbindungen werden mit Eisensalzen gemischt, und sodann wird ein das Vanadin und das Eisen fällendes Mittel zugesetzt.
D. R. P. 280 960 Ö. P. 66 211 A. P. 1 102 670 E. P. 15 165/1913 F. P. 460 014	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., H. von Kelér u. A. Weindel	Vanadin und Silber werden gemeinsam (Silbervanadat) als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxydherstellung verwendet.
Ö. P. 88 378 E. P. 23 541/1913 8462/1914 F. P. 502 194	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Man bringt Vanadinsäure auf poröse Träger (Bimsstein, Permutit [Natriumaluminatsilikat], Kieselgur, Kieselsäuregallerte oder Gemische beider oder Zinnoxyd) auf.
A. P. 1 183 414	H. von Kelér u. A. Weindel	Silbervanadin wird auf Träger (Asbest) verteilt.
A. P. 1 371 004	F. Slama und H. Wolf (General Chemical Co.)	Vanadinoxyd wird auf einen fein verteilten Träger (60 μ) aufgebracht.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
A. P. 1 420 202	C. H. Mac Dowell und H. H. Meyers (Armour Fatilizer Works)	Vanadinpentoxyd und Aluminiumoxyd enthaltende Katalysatoren.
A. P. 1 458 478	H. D. Gibbs (Government of the United States and the People thereof)	Vanadinpentoxyd wird geschmolzen, in Formen abkühlen gelassen, zerbrochen und gesiebt.
A. P. 1 463 206	H. D. Gibbs (Government of the United States and the People thereof)	Kieselgur wird mit der Schmelze imprägniert und alsdann zerteilt.
F. P. 530 676	D. Barbe	Vanadate werden mit Hilfe von Oxalsäure, Saccharose, Glykose usw., gegebenenfalls auf Trägern, reduziert.
F. P. 538 139 572 168 A. P. 100 703	Manufacture de Produits Chimiques du Nord (Etablissements Kuhlmann)	Man imprägniert einen porösen Träger mit einer Vanadinsulfatlösung und glüht die Masse alsdann.
D. R. P. 406 864	P. Audianne und G. Bachalard	Bimsstein oder Kieselgur werden in Kornform mit Vanadinsalzen in Lösung imprägniert, getrocknet und die Masse in Schichten gleichförmiger Körner unterteilt.
E. P. 266 007 F. P. 629 148	Monsanto Chemcial Works	Vanadin enthaltende Zeolithe werden als Kontaktstoffe zur Schwefeldioxydgewinnung benutzt.

m). Verbindungen seltener Erden.

D. R. P. 142 144	Hölbling und Dietz	Die Oxalate des Ceriums, Lanthans, Didyms usw., die bei der Katalyse in die Sulfate übergehen, werden als Kontaktmassen bei der Schwefelsäureanhydridherstellung verwendet. Besonders gut haben sich Gemische dieser Sulfate bewährt.
D. R. P. 146 677	Hölbling und Dietz	Die Vermischung der genannten Edelerdsalzgemische mit Neodym- bzw. Proseodymsulfat finden bei der Schwefeltrioxyderzeugung Verwendung.

n) Zusammenfassung bereits genannter Katalysatoren.

E. P. 1385/1901 F. P. 307 624	Farbwerke Höchst vorm. Meister, Lucius & Brüning	Man verwendet: Platin, Iridium, Vanadin-, Wolfram-, Molybdänsäure, komplexe Verbindungen der letzteren, Oxyde und Sulfate des Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers, Silbers, Mangans, Chroms, Urans usw., Sauerstoffverbindungen des Ceriums, Didyms, Lanthans, Zirkons, Thors, Siliziums und anderer Elemente, als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxydgewinnung.

o) Katalysatoren aus Basenaustauschern.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 299 283 305 001	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Künstliche Zeolithe (z. B. Natriumzeolith) werden mit Metallkatalysatoren (Palladium, Nickel) durch Austausch beladen.
A. P. 1 675 308 Ö. P. 116 361 E. P. 294 975 F. P. 649 526	A. O. Jaeger (Selden Co.)	Siliziumfreie, frisch bereitete basenaustauschende Stoffe, die man durch Einwirkung alkalischer Lösungen amphoterer Metallhydroxyde mit nichtalkalischen Lösungen anderer Metallverbindungen (Metallsalze oder Metallate), die erstere fällen, erhält, werden als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxydherstellung verwendet. Als metallatbildende Metalle kommen dabei in Betracht: Aluminium, Chrom, Zink, Vanadin, Beryllium, Zinn, Palladium, Platin, Titan, Zirkon, Wolfram, Blei, Uran, Tantal, Bor und Molybdän, ferner als Metallsalze diejenigen des Kupfers, Silbers, Golds, Berylliums, Zinks, Kadmiums, Aluminiums, der seltenen Erden, des Titans, Zirkons, Thors, Chroms, Bleis, Urans, Vanadins, Mangans, Eisens, Nickels, Kobalts, Platins und Palladiums. Von den genannten können auch noch weitere Reihen durch völligen oder teilweisen Austausch des Alkaliions erzeugt werden. Auch komplexere Ionen, wie die des Ferro- oder Ferrizyans, Rhodans, der Metallzyane, können hierbei Verwendung finden. Bevorzugt werden vanadiumhaltige, siliziumfreie Basenaustauscher. Verdünnungsmittel oder Träger (Kieselgur, Diatomitziegelabfall, Bimssteinpulver, Quarzpulver, Sand, Mineralien) mit hohem Siliziumgehalt können benützt werden.
Ö. P. 116 363	Selden Co.	Verwendung von Katalysatoren, die einen katalytisch unwirksamen siliziumhaltigen und einen siliziumfreien Basenaustauscher enthalten, bei der katalytischen Schwefelsäureherstellung.
A. P. 1 695 285	A. O. Jaeger und J. A. Bertsch (Selden Co.)	Zeolithe, die frei von Platin sind, werden zur katalytischen Verarbeitung arsenhaltiger Röstgase verwendet.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
A. P. 1 675 309 Ö. P. 116 360 F. P. 641 619 E. P. 296 048	A. O. Jaeger	Mehrfach zusammengesetzte Katalysatoren dienen als Kontaktstoffe bei der Schwefeldioxydoxydation.
D. R. P. 298 981	Permutit-Aktiengesellsch.	Nickelborsilikat wird als Katalysator bei der Schwefeltrioxydherstellung verwendet.
E. P. 266 007 F. P. 629 148	Monsanto Chemical Works	Vanadin enthaltende Zeolithe werden als Kontaktstoffe bei der katalytischen Schwefeldioxydoxydation verwendet.

p) Sonstige, bisher nicht genannte Kontaktstoffe.

E. P. 590/1852	Petrie	Verwendung von Quarz oder Kieseln als Kontaktmittel bei der Schwefeltrioxydherstellung.
E. P. 1919/1853	W. Hunt	Kieselsäure in Form von Quarz dient als Kontaktmasse bei der Schwefelsäurekatalyse.
E. P. 183/1855	Schmersahl und Bouck	Asbest als Kontaktstoff bei der Schwefeldioxydoxydation.
E. P. 2095/1856	Petrie	Tier-, Holzkohle oder Koks finden bei der Schwefelsäureanhydriderzeugung Verwendung.
D. R. P. 157 767 E. P. 7452/1904	A. von Groetz	Zur Schwefeldioxydoxydation wird Ferrosilizium als Katalysator benutzt.
D. R. P. 292 242 E. P. 12 977/1913	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Osmium und Ruthenium dienen als Kontaktstoffe bei der Schwefelsäurekatalyse.
A. P. 930 471	Hallock	Verwendung von Radium- und Poloniumverbindungen als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxyderzeugung.
F. P. 318 770	Compagnie Paris de Couleurs d'Aniline	Phosphorsäure dient als Kontaktstoff bei der Schwefeldioxydoxydation.

2. Reinigung von Röstgasen.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 113 933	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Sehr weitgehende Reinigung der Röstgase.
A. P. 1 103 522	Grasselli Chemical Co.	Eisenoxyd wird als Mittel zum Entfernen des Arsenwasserstoffs aus Röstgasen benutzt.

3. Regenerierung gebrauchter Schwefelsäurekontaktmassen.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 115 333	Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo	Mittels Chlor wird die Kontaktmasse von den darauf abgeschiedenen Sublimaten und flüchtigen Metallen (Arsen, Antimon, Quecksilber o.dgl.) im Kontaktapparat selbst befreit.
D. R. P. 135 887 E. P. 4026/1902	Farbwerke Höchst vorm. Meister, Lucius & Brüning	Den heiß in den Kontaktraum einzuführenden Röstgasen wird Wasserdampf beigemischt zwecks Entfernung des Arsens aus den vergifteten Platinkontaktmassen.
D. R. P. 148 196 Ö. P. 16 116	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Trockenes Schwefeldioxyd dient zum Unschädlichmachen des Arsens in den Platinkontaktmassen.
A. P. 1 047 236	Kelsey, Depue und New Jersey Zinc Co.	Man benutzt Gemische von Salpeter- und Salzsäuredämpfen zur Regenerierung von Platinkontaktmassen.
F. P. 625 502	Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m.b.H.	Kalziumoxyd wird den Kontaktmassen zugefügt, um sie von dem aufgenommenen Wasser zu befreien.

4. Die Katalysatoren bei der katalytischen Herstellung von Ammoniak.

a) Metalle der Platingruppe.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 223 408 E. P. 17 642/1909 A. P. 971 501 F. P. 511 446 Ö. P. 46 467 Schweiz. P. 81 117	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Osmium wird allein oder in Gemischen mit anderen Stoffen bei 175 Atm. und 550° C als Katalysator bei der Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff verwendet.
D. R. P. 250 085 254 934	A. Matignon	Palladium dient als Katalysator bei der Ammoniakerzeugung aus den Elementen.
D. R. P. 557 997 E. P. 14 585/1912 F. P. 450 465 Ö. P. 60 110 Schweiz. P. 62 345	Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen G. m. b. H.	Ruthenium und seine Salze werden als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese (450° C 80 Atm.) benutzt.
D. R. P. 275 343 277 054 283 447	F. Hlavati	Gemische von Titan mit einem oder mehreren Metallen der Platingruppe dienen als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 275 663	F. Hlavati	Gemische von Metallen der Platingruppe mit Stickstoff bindenden Metallen dienen als Kontaktmittel bei der Ammoniaksynthese.
E. P. 2200/1903	Schlutius	Dowsongas wird gemischt mit Wassergas mittels feuchtem Platin unter der Einwirkung direkter elektrischer Entladungen in Ammoniumformiat übergeführt.
D. R. P. 288 496 E. P. 2392/1915	Centralstelle für wissenschaftlich-technische Unsuchungen G. m. b. H.	Man stellt Katalysatoren für die Ammoniaksynthese aus Platin, Ruthenium, Osmium, Iridium, Rhodium und Chromoxyd (als Träger) her.
D. R. P. 378 290	H. Harter und J.M.Meyer	Bimsstein wird mit Platinchlorid imprägniert, getrocknet, letzteres mit Wasserstoff reduziert, sodann mit Ammoniumwolframat imprägniert und gegluht.
A. P. 1 068 969	C. Bosch, H. Wolf und G. Stern (Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Osmium wird in Gegenwart eines Anregers (Alkali-Erdalkaliverbindungen) bei der Ammoniakerzeugung verwendet.
A. P. 1 157 253	M. Pier	Iridium und Rhodium werden als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese verwendet.
A. P. 1 388 995	F. A. Fahrenwald	Legierungen des Palladiums mit Edel- und unedlen Metallen, insbesondere Osmium, Titan, Vanadin und Metallen der Eisengruppe, am besten in Netzform (Palladium-Nickel) als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese.

b) Eisen.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 8238	J. P. Rickman	Stickstoff und Wasserstoff werden in statu nascendi in Gegenwart von Eisenschwamm miteinander vereinigt.
D. R. P. 238 450 E. P. 14 023/1910 A. P. 1 006 200 F. P. 417 940 Ö. P. 48 318 Schweiz. P. 51 948	F. Haber	Die Ammoniakbildung aus den Ele-Elementen wird bei 650—700° C und 100—250 Atm. in Gegenwart von Katalysatoren (Eisen, das durch Reduktion von reinstem Eisenoxyd gewonnen wird) durchgeführt.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
E. P. 12 981/1913	J. Dewar und A. Liebmann	Ammoniakkatalysatoren erhält man durch Reduktion von Oxyden (Hydraten) von Metallen wie Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, gegebenenfalls in Gegenwart von fein verteiltem Platin, Palladium, Silber oder Silberoxyd mittels Wasserstoff.
D. R. P. 247 852 E. P. 24 657/1911 A. P. 1 158 167 F. P. 436 472 Ö. P. 58 408 Schweiz. P. 57 299	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Eisenverbindungen werden bei wesentlich unter 900° C in Eisen übergeführt zum Zwecke der Verwendung als Amminiakkatalysator.
D. R. P. 249 447 F. P. 425 099 Ö. P. 60 255 Schweiz. P. 53 583	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Die Wirksamkeit der Eisenkontaktmassen wird durch Hinzufügung von Oxyden, Hydroxyden, Salzen oder sonstigen Verbindungen der Alkalien, Erdalkalien und Erden gesteigert.
D. R. P. 254 437 Schweiz. P. 55 478	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Im wesentlichen nur aus Eisenoxyden bestehende Kontaktmassen werden als Ammoniakkatalysatoren benutzt.
D. R. P. 256 855 A. P. 1 083 585 F. P. 436 472	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Reduktion von aus reinem Sauerstoff und Eisen bei hoher Temperatur hergestellten Massen bei höheren Temperaturen
D. R. P. 258 146 F. P. 425 099	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Eisenoxyd wird durch Verbindungen anderer Metalle in seiner Wirkung bei der Ammoniakkatalyse erhöht.
D. R. P. 259 702 E. P. 25 252/1911	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Eisen oder Eisennitrid als Ammoniakkatalysator.
D. R. P. 259 871	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Bei Anwendung von Oxyden, die durch Wasserstoff reduziert werden können, wie die des Eisens, Kobalts, Nickels, Molybdäns und Wolframs werden die Reaktionsgemische bei etwa 600° C von Wasser und solches bildenden Beimengungen befreit.
D. R. P. 260 992 Ö. P. 60 256	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Man leitet über die aus Gemischen von Metallen bzw. ihren Wasserstoff- oder Stickstoffverbindungen bestehenden Katalysatoren, die Stickstoff oder Wasserstoff aufzunehmen vermögen, diese beiden Gase abwechselnd.
D. R. P. 276 133	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	In den Fällen, in denen gleichzeitig Aktivatoren und der Giftwirkung fähige Elemente in dem Kontaktstoff enthalten sind, wird die Katalyse bei tunlichst niederer Temperatur (z.B. 450° C) vorgenommen.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 286 430	Badische Anilin- und Soda Fabrik	Man verwendet solche Mischungen von Metallen bzw. Körpern, die unter den in Betracht kommenden Verhältnissen Metalle bzw. Stickstoff- oder Wasserstoffverbindungen von Metallen liefern, daß nebeneinander Metall bzw. Körper vorhanden sind, von denen die einen vorwiegend oder ausschließlich Wasserstoff, die anderen Stickstoff enthalten oder aufnehmen: Molybdän-Nickel, Molybdän-Uran, Wolfram-Nickel.
D. R. P. 310 623 Ö. P. 92 368	H. Harter und H. Braun	Man verwendet Stäbe aus Eisen, die zweckmäßig eine Zeitlang mit Wasserstoff, gegebenenfalls im Gemisch mit Stickstoff bei hoher Temperatur behandelt und sodann oxydiert werden. Den Eisenstäben können andere wasserstoffbindende Metalle (Platin, Palladium, Nickel) zugesetzt werden. Erhöht wird die Ammoniakausbeute durch Oxyde des Magnesiums, Bors, Wolframs, Molybdäns, Titans, Vanadins usw.
D. R. P. 482 679	H. Harter und G. Oehlrich	Metallisches Eisen wird mit Eisenoxyd zusammengeschmolzen und in die Schmelze ein gewisser Bruchteil von durch Wasserstoff od. dgl. aus Oxyden (Wolfram, Molybdän-, Titan-, Vanadin-, Tantaloxyd) gewonnenem Metallpulver zugesetzt, nochmals geschmolzen. Man gibt wiederholt eines oder mehrere der Metalloxyde der darin befindlichen Metalle (außer Eisenoxyd) zu.
F. P. 514 046	L'Air Liquide (Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude)	Man schmilzt Eisen unter Zusatz von wenig (10%) Kalk, Magnesia oder Metalloxyd.
F. P. 29 650	Société Chimique de la Grande Paroisse Azote et Produits Chimiques	Eisen oder Stahl mit schwer entfernbaren Verunreinigungen werden, am besten heiß, mit Sauerstoff behandelt.
F. P. 582 650	Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab	Mischen der Metalle der Eisengruppe mit flüssigem Ammoniak, Entfernen des letzteren und Erhitzen des Rückstandes in nicht oxydierender Atmosphäre.
A. P. 1 313 315 1 313 316	F. J. Metzger	Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Titan, Chrom, Molybdän, Wolfram, Cerium oder Legierungen der sel-

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
		tenen Erden (Mischmetall) in Form der Nitride oder Hydride werden bei der Ammoniakkatalyse verwendet. Diese Katalysatoren werden zweckmäßig mit Hilfe von Paraffin, Kerosin usw. in flüssiger Form benutzt.
A. P. 1 386 555	A. L. Davis und K. D. Jacob (United States of America)	Das Gemisch von Ferrinitratlösung mit ammoniakalischer Ammonmolybdatlösung und destilliertem Wasser wird bis zum Sieden erhitzt, filtriert, der Rückstand ausgewaschen und geglüht.
A. P. 1 510 598	A. T. Laison (A. B. Lamb)	Dem Eisenkatalysator od. dgl. wird Kalzium- oder Aluminiumoxyd zugesetzt und das Gemisch bei unter 600° C durch Wasserstoff reduziert.
A. P. 1 558 805	H. Harter (Albert, T. Otto & Sons)	Eisen wird in kleinen Mengen in einem feuerbeständigen Behälter (aus Schamotteziegeln) mit einer Wasserstoff-Sauerstoffflamme zum Schmelzen gebracht. Dann werden die sich bildenden beiden Schichten umgerührt und dabei Metalloxyde (Kupfer-, Wolfram-, Molybdän-, Titan-, Vanadin-, Thorium-, Magnesiumoxyd oder Kieselsäure) zugeführt.
A. P. 1 590 897	J. Lush (Technical Research Works Ltd.)	Eisen od. dgl. wird an seiner Oberfläche elektrolytisch (anodisch) oxydiert.
A. P. 1 618 004	L. H. Greathouse (Charles H. Keel)	Oxyde der Eisengruppe werden hergestellt, indem sie durch die Reaktionswärme exothermischer Reaktionen (infolge von Aluminiumzusatz) geschmolzen und dann nach dem Erkalten reduziert werden.
A. P. 1 667 322 1 667 323 1 667 345	Lazote Incorporated	Das Gemisch von Eisenoxyd, Magnesiumoxyd oder Erdalkalioxyd (1%) und Kaliumoxyd wird zusammengeschmolzen und mit Wasserstoff bei 300—700° C behandelt. Auch wird das Eisenoxyd auf einem Träger, der Magnesia enthält, geschmolzen.

c) Eisenoxyd, -salze und Nickeloxyd.

D. R. P. 146 712	H. C. Woltereck	Anwendung von Metalloxyden zur Herstellung von Ammoniak aus freiem Wasserstoff enthaltendem Gas, Sauerstoff und Stickstoff enthaltendem Gasgemisch.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 47 380	L'Air Liquide pour l'Étude et l'Exploitation Georges Claude	Eine durch einen Sauerstoffstrahl bis auf Weißglut erhitzte Eisen- oder Stahlmasse wird abgeschmolzen und dann mit einem starken Sauerstoffstrahl oxydiert. Gegebenenfalls kann bei der Überoxydation Alkali oder Erdalkalioxyd zugesetzt werden.
D. R. P. 487 306	Ammonia Casale	Eisenoxyde werden mit anderen Oxyden (Titanhämatit, Chromeisenstein, Wolframit) verbrannt.
F. P. 569 327 597 723	Technical Research Works Ltd. und E. Josef Lush	Eisenspäne, -platten oder -abfälle werden durch überschüssigen Sauerstoff oxydiert.
F. P. 570 571	E. Collett	Ferrite oder Ferrate der Erdalkalien, des Magnesiums, Kupfers und Mangans dienen bei der Ammoniaksynthese bei 500° C als Katalysator.
F. P. 570 967	L. Casale	Man läßt verbrennende Kohle oder verbrennendes Aluminium, Kalzium, Magnesium, Ferrotitan, -molybdän, -mangan oder -silizium auf Eisenoxyd einwirken.
A. P. 1 554 008	R. C. Tolman	Eisenoxyd wird mit Hilfe einer Sauerstoff-Wasserstofflamme oder elektrisch geschmolzen veredelt.
A. P. 1 555 005	R. C. Tolman	Den Katalysatoren wird ein Zirkon- oder ein basisches Oxyd zugefügt.
F. P. 610 745	F. Uhde	Eisenverbindungen werden in Essigsäure- oder Ameisensäureanhydrid gelöst.

d) Wolfram, Molybdän, Uran.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 229 126 E. P. 10 441/1910 A. P. 990 025 F. P. 416 877 Ö. P. 46 877 Schweiz. P. 51 947	F. Haber	Uran, Urannitride oder -legierungen werden als Ammoniakkatalysatoren verwendet.
D. R. P. 246 377 E. P. 61/1911 A. P. 1 053 951 F. P. 431 395 Schweiz. P. 57 317 Ö. P. 544 900 A. P. 1 089 185	Badische Anilin- und Soda-Fabrik (C. Bosch u. Mittasch)	Molybdän und seine Verbindungen (Molybdänchloride, -karbide oder Ammoniummolybdate) dienen als Ammoniakkatalysatoren.
D. R. P. 254 934 Schweiz. P. 57 894 E. P. 17 411/1911 A. P. 1 089 241 F. P. 430 595	A. Matignon	Wolfram und seine Legierungen werden in Pulverform, gegebenenfalls auf Asbest ausgebreitet als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese verwendet.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 259 996 F. P. 439 261	F. Haber	Bei 600° C nicht wesentlich überschreitender Temperatur hergestelltes Wolfram oder seine Legierungen dienten als Katalysatoren.
D. R. P. 260 010 F. P. 432 950 F. P. 16 353	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Man leitet Stickstoff und Wasserstoff abwechselnd bei Temperaturen unter 600° C über Molybdän oder dessen Stickstoffverbindungen.
D. R. P. 266 756 F. P. 439 261 A. P. 1 149 510	F. Haber, C. Bosch und A. Mittasch (Badische Anilin- und Soda-Fabrik)	Auch bei 600° C wesentlich überschreitenden Temperaturen (800° C) durch Ammoniak reduziertes Wolfram wird als Kontaktstoff bei der katalytischen Ammoniaksynthese benützt.
	e) Cerium, Thorium und ihre Verbindungen.	
D. R. P. 249 447 258 146	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Man verwendet Cerium-, Kaliumnitrat, Osmium oder Osmiumoxydhydrat oder Barium- und Kaliumnitrat als Ammoniakkatalysatoren.
D. R. P. 259 872	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Cerkarbid oder ein Karbid anderer seltener Erden wird bei 600° C, am besten unter Druck, mit einem Gemisch von trocknem Stickstoff und Wasserstoff behandelt.
E. P. 5835/1911	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Kleinkörniges reines Cerium, gegebenenfalls gemischt mit Oxydations- oder Alkalisierungsmitteln dient als Ammoniakkatalysator.
A. P. 1 068 968	C. Bosch, A. Mittasch, H. Wolf und G. Stern (Badische Anilin- und Soda-Fabrik)	Cerium im Gemisch mit einem Anreger (Alkalien, Erdalkaliverbindungen, Verbindungen der seltenen Erdmetalle, Tantal, Niob, Kieselsäure usw.) verwendet man als Katalysator bei der Ammoniakkatalyse.
	f) Erdalkali und Erdmetalle, sowie deren Aluminiumverbindungen.	
F. P. 425 952	A. Brochet und G. Boiteau	Kalzium, Barium, Strontium oder Magnesium bzw. deren Nitride, Karbide oder Hydride werden als Ammoniakkatalysatoren bei 250 bis 750° C benutzt.
F. P. 567 274 567 276 567 277	C. Urfer	Bei gewöhnlichem oder niedrigem Druck wird die Ammoniakkatalyse in Gegenwart von pulverigen Erdalkalimetallen und Lithium, oder Katalysatoren aus Erdalkali-, Lithium-, Lanthan-, Thorium-, Beryllium-, Vanadium-, Molybdän-

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
		usw. Halogeniden durchgeführt. Vorteilhaft werden den Katalysatoren Blei, Zinkstaub, Gold, Kupfer, Silber und gegebenenfalls Kalk oder Magnesia zugesetzt.
A. P. 1 068 967	C. Bosch, A. Mittasch, H. Wolf und G. Stern (Badische Anilin- und Soda-Fabrik)	Barium und einen Anreger (Alkali-, Erdalkaliverbindungen, Verbindungen der seltenen Erden Tantal, Niob, Kieelsäures usw.) verwendet man als Katalysatoren bei der Ammoniakkatalyse.
A. P. 1 118 628	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Metallverbindungen als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese, wenn sie Metalle enthalten, die Stickstoff und Sauerstoff zu binden vermögen.
A. P. 1 198 843	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Eine Vielzahl von Wasserstoff und (oder) Stickstoff bindenden Metallen wird auf einmal als Ammoniak-Katalysator verwendet.

g) Sonstige Metalle.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 261 507 E. P. 28 167/1911 F. P. 425 099 459 821 Schweiz. P. 59 307 Ö. P. 60 257	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Gemische von Metallen oder Metallnitriden oder -hydriden oder solche liefernde Stoffe werden als Katalysatoren bei der Ammoniakkatalyse verwendet.
D. R. P. 326 928	J. W. Cederberg, H. M. Backström und S. A. Kyhlberger	Metalle, Hydride oder Nitride werden mit Stickstoff bei hohem Druck (über 250 Atm.) und Wasserstoff abwechselnd behandelt. Die Katalysatoren enthalten mindestens Kupfer, Silber, Gold, Zink, Kadmium, Quecksilber, Gallium, Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut oder ein Gemisch dieser.
D. R. P. 250 085 E. P. 1741/1911 A. P. 1 089 240 F. P. 430 595 Schweiz. P. 57 539	Société Générale des Nitrures A. Matignon	Zink, Wolfram, Palladium und deren Legierungen werden als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese verwendet.
D. R. P. 254 437 263 612	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Von Kontaktgiften (Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor oder deren Verbindungen) befreite unedle Kontaktmetalle werden gegebenenfalls mit ihre Kontaktwirkung steigernden Basen oder basischen Salzen erhitzt.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 272 638	N. Caro	Gemische von Natron- oder Kalikalk usw. und Titan, Vanadin oder beiden werden als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese verwendet.
D. R. P. 328 945	Hlavati und F. J. S. Oehlrich	Poröses Titan oder feinkörniges, eine große Oberfläche darbietende Titankarbid dienen als Katalysatoren bei der Ammoniakkatalyse.
A. P. 1 053 952	C. Bosch und A. Mittasch (Badische Anilin- und Soda-Fabrik)	Mangan dient als Katalysator bei der Ammoniakkatalyse unter Verwendung von freiem oder gebundenem Sauerstoff.
A. P. 1 068 966	C. Bosch und A. Mittasch (Badische Anilin- und Soda-Fabrik)	Bei vorstehendem Verfahren wird Mangan in Gegenwart von Ätznatron oder eines anderen Anregers (Alkaliverbindungen, Erdalkaliverbindungen, Erdmetallverbindungen, Kieselsäure, Tantalverbindungen, Osmium, Vanadin) verwendet.
A. P. 1 094 194	A. Mittasch, H. Wolf und G. Stern (Badische Anilin- und Soda-Fabrik)	Man unterwirft Katalysatoren verschiedener Art in Gegenwart von Aktivatoren der Einwirkung von Stickstoff - Wasserstoffgemischen unter hohem Druck bei erhöhter Temperatur. Verwendet werden z. B. Aluminium-Mangan, Barium-Magnesium, Barium-Osmium, Barium-Chrom, Kalzium-Nickel, Cer-Magnesium, Cer-Molybdän, Lithium-Nickel, Magnesium-Kobalt, Kobalt-Osmium, Natrium-Kobalt, Magnesium-Chrom, Lithium-Mangan usw.
A. P. 1 151 537	F. W. de Jahn (General Chemical Co.)	Alkalimetall verbunden mit Stickstoff wird auf einem Träger verteilt als Katalysator bei der Ammoniakkatalyse verwendet.
A. P. 1 201 226	C. Ellis	Nickel wird in Gegenwart eines nichtmetallischen, mit Wasserstoff ein Hydrid bildenden Elements (Bor) als Ammoniakkatalysator verwendet.
A. P. 1 495 655	S. L. Tingley	Es wird Stickstoff-Wasserstoff durch flüssige aus Quecksilber und Osmium, Eisen, Iridium, Platin, Palladium, Uran, Nickel, Barium, Wismut, Kadmium, Caesium, Chrom, Kobalt, Gold, Blei, Magnesium, Mangan, Silber, Natrium, Lithium, Thallium, Zink, Zinn, Thorium, Arsen oder einem anderen Metall be-

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
		stehende Masse (Amalgam) bei weniger als 200 Atm. und einer unter dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur hindurchgeleitet.
	h) Metallkarbide.	
Ö. P. 116 526 Schweiz. P. 128 724 E. P. 217 482 F. P. 634 624		Die Temperaturbeständigkeit des Eisenkarbids wird durch Zusatz von amorphen oder kolloidalen Oxyden, Hydroxyden, Zyan- oder Schwefelverbindungen der Erdmetalle bei der Ammoniakkatalyse erhöht.
F. P. 656 963	Gasverarbeitungsgesellschaft m. b. H.	Getrocknetes und mit flüssigem Ammoniak behandeltes Eisenkarbid wird als Ammoniakkatalysator verwendet.
A. P. 1 273 772	C. Ellis (Clinton S. Lutkins)	Gereinigte Wasserstoff-Stickstoffgemische werden über Nickel-Kobalt-Karbid bzw. das Gemisch dieses Karbids mit freiem Kohlenstoff geleitet. Gegebenenfalls kann dieser Katalysator durch Karbide des Eisens, Kupfers, Palladiums, Platins, Chroms, Mangans, Titans, Molybdäns, Vanadins, Thoriums, Zirkoniums usw. ersetzt werden.
	i) Stickstoffhaltige Verbindungen.	
D. R. P. 276 986	Kunheim & Co.	Man verwendet Zersetzungsprodukte von Alkali- oder Erdalkalisalzen der Eisenzyanwasserstoffsäuren bei hoher Temperatur unter Luftabschluß als Ammoniakkatalysatoren.
D. R. P. 285 698 Ö. P. 70 745	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Eisen-, Chrom-, Cer- und Lanthannitrid dienen als Katalysatoren bei der Ammoniakkatalyse.
D. R. P. 307 380	F. Müller	Wernersalze (Chromizyankalium, Luteochromferrizyanid, Ammoniumferrimolybdat, Ammoniumnatriumkobaltizyanid, Karvonatopentaminkobaltnitrat, Cerokobaltnitrat, Nitropurpureonitrat, Hexaquochromazetat, Hexaquochrompropionat, Kobalthydroxynitrit) werden mit Stickstoff erhitzt.
D. R. P. 311 234 E. P. 165 971 Ö. P. 79 005	Verein Chemischer Fabriken in Mannheim	Bariumnitrid wird erst bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit Wasserstoff behandelt, dann die erhaltene Verbindung in mäßiger Wärme in Ammoniak übergeführt und hierauf mit Stickstoff behandelt.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
E. P. 163 046	J. C. Clancy (Nitrogen Corporation)	Kupfer oder Silberzyanamid oder Gemische beider werden unter oxydierenden Bedingungen erhitzt.
D. R. P. 366 148 E. P. 159 878 F. P. 532 066 Schweiz. P. 92 979	Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab	Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom oder Mangan werden im Gemisch mit Alkali- oder Erdalkalizyaniden als Kontaktmittel bei der Ammoniakerzeugung verwendet.
D. R. P. 397 933 F. P. 572 756	Société Minière & Industrielle Franco-Brésilienne	Man glüht Gemische oder Verbindungen einer Eisenzyan- und einer Aluminiumverbindung und führt die gepulverte Endmasse in die Form von Scheiben, Ringen, Zylindern usw. über.
D. R. P. 406 961 E. P. 199 025 199 030 199 032 F. P. 567 276 567 277	C. Urfer	Nitride oder Amide solcher Metalle, die mit Stickstoff oder Ammoniak erhitzt, Nitride oder Amide geben, die sich mit Wasserstoff wieder zersetzen, werden in inniger Mischung mit Kalk oder Magnesia und einem Beschleuniger (Gold, Silber, Kupfer; Blei, Vanadium, Wismut usw.) als Ammoniakkatalysatoren verwendet.
D. R. P. 493 793	F. Uhde	Komplexe Metallzyanide werden nach Befreiung vom Wasser (durch wasserfreie Ameisensäure, Kalziumchlorid und Alkohole) durch Erhitzen auf 400° C unter Ausschluß von Wasser in brauchbare Ammoniakkatalysatoren übergeführt.
D. R. P. 502 041	K. Müller	Man verwendet bei der Ammoniakkatalyse Katalysatoren, die man aus rhodanhaltigen Stoffen erzeugt hat.
A. P. 1 141 947 1 141 948 1 143 366 1 159 365	F. W. de Jahn (General Chemical Co.)	Katalysatoren, die Nickel, Kobalt, Eisen oder Molybdän und Natrium (oder Kalium) und Stickstoff enthalten, werden als Ammoniakkatalysatoren verwendet
A. P. 1 352 174 1 352 177 1 352 179	J. C. Clancy (Nitrogen Corporation)	Man gewinnt aus Zyanamiden der Alkalien oder Gemischen von Natriumzyanamid, Manganzyanamid und Kobaltzyanamid, sowie aus Zyanamiden des Kupfers, Silbers, Bariums usw. gegebenenfalls in Gegenwart von Mangan, Kobalt, Ruthenium. Osmium, Vanadium, Kolumbium und Tantal Katalysatoren für die Ammoniakkatalyse.
A. P. 1 352 180 1 352 181 1 352 182	J. C. Clancy (Nitrogen Corporation)	Gemische von Zyanamiden, die Kobalt- oder Mangankalium enthalten, dienen als Ammoniakkatalysatoren.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
A. P. 1 363 302 1 363 393	F. W. de Jahn (General Chemical Co.)	Bimsstein od. dgl. wird mit Zyaniden (Kalziumferrozyanid, Alkalieisenzyanid) imprägniert.
A. P. 1 439 291 1 439 292	F. W. de Jahn (General Chemical Co.)	Erhitzen der Zyanide in Gegenwart von Ammoniakgas. Gegebenenfalls werden poröse Träger mit der wässerigen Lösung eines Doppelzyanids behandelt.
A. P. 1 452 027 E. P. 153 290 Schweiz P. 94 219	J. W. Cederberg (Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktiselskab)	Everitsalz (Ferrokaliumferrozyanid ($K_2Fe_6[CN]_2$ oder $2KCN \cdot Fe[CN]_2$) wird in einer nicht oxydierenden Atmosphäre auf 400—500° C erhitzt und so ein Ammoniakkatalysator erhalten.
A. P. 1 454 599	J. C. Clancy (Nitrogen Corporation)	Gemische von Alkali-Eisen-Zyaniden werden auf Trägern in der Hitze mit Ammoniakgas aktiviert.
A. P. 1 473 544	J. C. Clancy (Nitrogen Corporation)	Magnesiumkarbonat wird in Gegenwart von Ammoniak erhitzt.
A. P. 1 476 283	J. W. Cederberg	Man regt Eisen oder andere Schwermetalle durch Alkali- oder Erdalkalizyanide als Katalysatoren bei der Ammoniakkatalyse an.
A. P. 1 589 682	J. W. Cederberg, M. Feldanger und V. Grüner (Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab)	Aus Lösungen von Ferri- oder Ferrozyaniden werden durch Schwermetalle komplexe Schwermetallferro- und -ferrizyanide gefällt, ausgewaschen bis zur Schwermetallfreiheit und bei 400° C und 100 Atm. in sauerstofffreier Ammoniakatmosphäre erhitzt.
A. P. 1 685 734 F. P. 617 019	G. F. Uhde	Man läßt leicht hydrolysierbare Metallsalze (Aluminiumchlorid) mit komplexen Alkali-Eisenzyaniden in der Hitze reagieren und erhält Ammoniakkatalysatoren.
A. P. 1 737 953	Société d'Études Minières & Industrielles	Man leitet ein erhitztes Stickstoff-Wasserstoffgemisch über einen Katalysator, der wenigstens ein Metall der Eisengruppe Lithiumnitrid oder -amid und ein Alkali- bzw. Erdalkalihalogenid enthält.
A. P. 1 750 551	G. F. Uhde	Man verwendet zur Ammoniakkatalyse einen Katalysator, der aus einem komplexen Alkalimetall, Aluminium und Eisen enthaltenden Zyanid besteht.
F. P. 497 595	L. Duparc und C. Urfer	Behandeln von Lithium, Uran, Erdalkalimetallen, Cerium, Thorium, Zirkonium, Titan, Didym, Lanthan, Beryllium, Vanadin und Molybdän, oder Nitriden oder Gemischen usw. mit Stickstoff bei 250—600° C.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
F. P. 512 050	L. Duparc und C. Urfer	Einwirkungsprodukte von Stickstoff auf Aluminium und Magnesium oder deren Oxyde dienen als Katalysatoren bei der Ammoniakkatalyse.
F. P. 529 434	Nitrogen Corporation	Verwendung von Alkali- oder Erdalkalieisenzyaniden bei der Ammoniakkatalyse.
F. P. 543 107 543 108	Société Minière & Industrielle Franco-Brésilienne	Einfache oder komplexe Zyanide mit einem Gehalt von Cerium, Lanthan, Neodym, Praseodym, Samarium, Yttrium, Ytterbium, Thorium, Eisen, Nickel, Kobalt oder Mangan werden als Ammoniakkatalysatoren verwendet. Auch die Nitride dieser seltenen Metalle finden hierbei Verwendung.
F. P. 604 532 32 056	Patentverwertungsgesellschaft A.-G. ,,Alpina"	Die Metalle der Eisengruppe werden in Gegenwart von Lithiumnitrid oder -amid in der Hitze durch Stickstoff in Ammoniakkatalysatoren übergeführt. Dem gleichen Zwecke dienen die Halogenide der Alkalien und Erdalkalien oder deren Gemische oder Ferrozyanide.
F. P. 667 142	Patentverwertungsgesellschaft A.-G. ,,Alpina"	Man verwendet Doppelverbindungen des Eisens, Zyans und der Erden, Erdalkalien oder Alkalien und Zirkonerde oder andere Zirkonverbindungen als Ammoniakkatalysatoren.
	k) Bimsstein, Holzkohle, Knochenkohle usw.	
D. R. P. 74 274	P. R. de Lambilly	Man leitet Wasserstoff und Stickstoff in Gegenwart von Wasserdampf, Kohlenoxyd- oder -dioxyd über Bimsstein, Holz-, Knochenkohle usw.

5. Die Entgiftung von Reaktionsgasen.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 254 344 Schweiz. P. 56 145 Ö. P. 60 962	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Man entfernt aus den Reaktionsgasen Schwefel, Phosphor, Arsen, ihre Verbindungen und Kohlenoxyd.
D. R. P. 276 720	Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion	Das Ammoniakgas wird vor der katalytischen Oxydation von den Platingiften: Kieselsäure, Phosphorsäure, Kohlenstoff befreit.

6. Erzeugung von Ammoniak auf katalytisch-elektrischem Wege.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 95 532 A. P. 791 194 F. P. 368 585	Nithak	Wasser wird mit Stickstoff unter hohem Druck gesättigt und der Elektrolyse unterworfen.
D. R. P. 289 795	A. Classen	Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff bei 25—90° C mittels dunkler elektrischer Entladungen in Gegenwart von Katalytoren.
E. P. 2200/1903	Schlutius	Dowsongas wird mit Wasserdampf oder einem Gemenge von Wassergas mit Stickstoff in Anwesenheit von feuchten Katalysatoren mit elektrischen Entladungen bei 80° C behandelt.

7. Die Katalytische Erzeugung von Salpetersäure.

a) Platin, Iridium, Palladium und Rhodium.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
E. P 698/1902 E. P. 8300/1902	W. Ostwald	Ammoniak wird in Gegenwart von Platinmohr oder -schwamm, Iridium, Rhodium, Palladium, den Oxyden des Bleis, Mangans, Silbers, Kupfers, Eisens, Chroms, Nickels, Kobalts mit Luft oxydiert. Auch kann Ruthenium allein oder gemischt mit den Schwermetalloxyden verwendet werden.
E. P. 7909/1908	W. Ostwald	Der Katalysator wird in Form von möglichst parallel zueinander angeordneten Platten angewendet.
D. R. P. 189 472	Nordyke & Marmon Co.	Man verwendet dünne Rohre aus Platin, Iridium, Kupfer usw. zur Oxydation des hindurchgeschickten Ammoniakluftgemisches.
D. R. P. 271 517 E. P. 20 325/1910	K. Kaiser	Platinnetze, blankes oder platiniertes Platin werden zur Stickoxydherstellung aus Ammoniak verwendet.
D. R. P. 292 084	Verein Chemischer Fabriken in Mannheim	Platin-Iridiumnetze dienen als Katalysatoren bei der Ammoniakoxydation, wobei das Ammoniak-Luftgemisch einen Widerstand vor dem Kontaktnetz überwinden muß.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 298 951 301 352	S. Barth	Anordnung des Platins auf einer feststehenden oder drehbaren Trommel für die Ammoniakoxydation.
D. R. P. 303 241	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Platin im Gemisch mit Wismut- oder Bleioxyd dient als Katalysator bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak.
D. R. P. 303 824 304 269	A. R. Frank und N. Caro	Einschaltung der Kontaktkörper (Platinnetze) in einen Stromkreis.
D. R. P. 334 975	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Platinkontaktmassen in Körnerform auf feuerfeste oxydische Massen (Quarz, Porzellan usw.) aufgelagert dienen als Katalysatoren bei der Ammoniakoxydation.
D. R. P. 337 568	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Trennung der einzelnen Kontaktschichten bei der Ammoniakoxydation.
D. R. P. 354 321	L. Duparc und C. Urfer	Mit Rhodium überzogener Asbest oder Rhodiumschwarz wird zur Oxydation von 4 Vol. Ammoniak mit 7 Vol. Sauerstoff verwendet.
E. P. 132 551 F. P. 490 208	L. C. Jones u. C. L. Parsons	Hohlkörper aus feiner Gaze (Platin, Platin-Palladium) werden als Kontaktkörper bei der Ammoniakoxydation verwendet.
E. P. 137 036	C. Toniolo	Ein dünnes Platinnetz wird zwischen zwei nicht katalytisch wirkenden Metallnetzen aus Nickel im Kontaktraum für die Oxydation des Ammoniaks angeordnet.
Ö. P. 71 148	Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellsch.	Platinnetze mit zwischengeschalteten Kühlkörpern werden zur Oxydation des Ammoniaks benutzt.
A. P. 1 388 995	F. A. Fahrenwald	Eine Legierung von Palladium und Gold (73,6 Gew.-T. Gold und 26,4 Gew.-T. Palladium) dient als Kontaktstoff bei der Ammoniakoxydation.
A. P. 1 193 798 1 193 797	W. S. Landis (F. S. Washburn)	In einem die Wärme und Elektrizität nicht leitende Rohre wird ein Widerstand aus Platin angeordnet und dieser mit einem Pulver aus platiniertem Oxyd, platiniertem Asbest oder Plumbaten, Manganaten usw. umgeben = Kontaktkörper für die katalytische Ammoniakoxydation. Gegebenenfalls wurde dieser Kontaktkörper mit einem Kühler verbunden.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
A. P. 1 193 800	W. S. Landis (F. S. Washburn)	Iridiumfreie Platindrahtgaze wird als Katalysator bei der Ammoniakoxydation verwendet.
A. P. 1 706 055 F. P. 657 467	C. W. Davis	Platin-Rhodiumlegierung mit einem Gehalt von 2—50 (am besten 5 bis 25) Gew.-% an Rhodium dient als Katalysator bei der Ammoniakoxydation.
F. P. 599 851	Société d'Études Minières et Industrielles	Rhodiumasbest, Rhodiumschwarz oder gleichzeitig mit Platin und Rhodium überzogener Asbest wird zur katalytischen Ammoniakoxydation verwendet.
	b) Eisen, Nickel, Kobalt und deren Oxyde.	
D. R. P. 283 824	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Die Metalle der Eisengruppe bzw. deren Oxyde werden mit einem Gehalt an Wismut oder Wismutverbindungen als Katalysatoren bei der Ammoniakoxydation verwendet.
D. R. P. 284 815	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Die Oxyde der Eisengruppe werden in Form getrennter Stückchen oder Stücke in nicht zu dünner Schicht bei der Oxydation des Ammoniaks als Katalysatoren verwendet.
D. R. P. 298 912 303 241	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Die Metalle der Eisengruppe, Chrom, Uran, Mangan, Cer, Zirkon, Thorium usw. werden in Gegenwart von Wismut oder Tellur als Katalysatoren bei der Ammoniakoxydation benutzt.
D. R. P. 303 331 307 001	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Besondere Anwendung von unedlen Metallen oder deren Oxyden bzw. Gemischen als Katalysatoren bei der Ammoniakoxydation.
D. R. P. 304 232	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Reaktivierung von Katalysatoren mittels Lösungen der aktivierenden Stoffe.
D. R. P. 304 341	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Die Elemente der Eisengruppe oder deren Oxyde werden mit wasserhaltigen, oxydierenden Mitteln (Nitrate, Chromate) derart behandelt, daß das Kontaktmetall oder -oxyd nicht gelöst oder nur sehr wenig gelöst wird.
D. R. P. 335 910	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Eisenhydroxyd oder Antimonoxyd oder Gemische beider in feinporöser Form bilden die Katalysatoren bei der Ammoniakoyxdation.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 350 157	General Chemical Co.	Ein Gemisch eines Kobaltoxyds und des Aluminiumoxyds verwendet man als Katalysator bei der Ammoniakoxydation.
D. R. P. 366 715	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Lagerung von Katalysatoren in den Kontaktapparaten.
E. P. 10 781/1915 E. P. 126 083	E. B. Maxted und G. R. Ridsdale	Eisenoxyd wird mit Kupferoxyd und Erdalkalioxyd als Kontaktmittel bei der Ammoniakoxydation benutzt.
E. P. 126 715	H. E. F. Goold-Adam, J. R. Partington u. E. K. Rideal	Zerkleinern der aus gefällten Metallhydroxyden (Eisenhydroxyd) erhaltenen Faden.
E. P. 135 224	H. E. F. Goold-Adam, J. R. Partington u. E. K. Rideal	Gazelager aus Nickel, das oberflächlich im Nickeloxyd übergeführt ist, wird als Kontaktmasse bei der Ammoniakoxydation verwendet.
A. P. 1 558 598	C. Ellis (Ellis Foster Co.)	Kobaltvanadat in Körnerform stellt einen Katalysator für die Ammoniakoxydation dar.
	c) Kupfer und Kupferverbindungen.	
D. R. P. 301 362	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Kupferoxyd wird mit Sauerstoffverbindungen anderer Metalle (Mangan, Blei) als Katalysator bei der Ammoniakoxydation verwendet
D. R. P. 303 241	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Kupferpulver oder Oxyd wird gemischt mit Wismutoxyd oder Telluroxyd als Katalysator bei der Ammoniakoxydation verwendet.
E. P. 24 035/1911	K. Kaiser	Verwendung von Kupfer bei der katalytischen Ammoniakoxydation.
	d) Silber und Silberververbindungen.	
D. R. P. 300 651	W. Manchot und J. Haas	Metallisches, auf einen Träger aufgebrachtes Silber wird als Katalysator bei der Ammoniakoxydation verwendet.
A. P. 1 237 884	C. Ellis	Silbersalze oder -verbindungen (Silbervanadat, -phosphat, -molybdat oder Silber-Manganchromat) dienen als Katalysatoren bei der Ammoniakoxydation.
	e) Mangan- und Bleiverbindungen.	
D. R. P. 414 141 E. P 213 571 A. P. 1 616 900	G. Kaßner	Anwendung von Elementenpaaren wie Blei und Mangan, Blei und Vanadin, Blei und Molybdän, Blei und

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
		Chrom, Bei und Wolfram, Blei und Uran, sowie solche basischen Stoffe, die aus Ammoniak hervorgegangene saure Produkte als Salze bei niedrigen Temperaturen binden und bei höheren Temperaturen abgeben, bei der Ammoniakoxydation als Katalysatoren.
A. P. 1 037 261	L. C. Jones und G. N. Terziew (Semet-Solvay Co.)	Plumbate von Metallen, deren Oxyde bei 750° C nicht schmelzen (Magnesium, Zink, Aluminium, Kadmium), werden als Sauerstoffüberträger bei der katalytischen Ammoniakoxydation verwendet.
A. P. 1 239 125	C. L. Parsons	Man imprägniert Knochenasche mit Bleiazetat oder -nitrat, trocknet und erhitzt die Masse.
f) Alkali und Erdalkaliverbindungen.		
D. R. P. 469 432	K. A. Hofmann	Starke Basen, wie die Alkalien oder ihre Karbonate, auch die Erdalkalihydroxyde vereinigen Ammoniak mit Sauerstoff bei 350—420° C. Ein Zusatz von Nickel, Kupfer, Silber, Kobalt oder ein Oxyd dieser erhöht diese Fähigkeit der Basen.
g) Verschiedene bisher noch nicht genannte Metalle bzw. ihren Verbindungen.		
D. R. P. 224 529	A. Frank und N. Caro	Thoroxyd, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen Oxyden der seltenen Erden als Katalysator wird bei der Ammoniakoxydation verwendet.
D. R. P. 287 009	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Das Metall der Eisengruppe bzw. ihren Oxyde oder das Wismut bzw. die Wismutverbindungen werden durch Sauerstoffverbindungen der seltenen Erdmetalle ersetzt.
D. R. P. 298 912	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Zirkon wird im Gemisch mit Wismut oder Tellur als Katalysator bei der Ammoniakoxydation verwendet.
D. R. P. 302 514	Classen	Verbindungen des Chroms mit Metallen, die sich wie z. B. Chromate oder Silberchromat bei den Reaktionstemperaturen nicht zersetzen (Magnesiumoxyd, Kalziumoxydchromate, Ferrochromate, besonders Chromoxyd - Zinkverbindungen), werden zur katalytischen Ammoniakoxydation verwendet.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 303 241	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Cer wird durch Wismut oder Tellur in seiner Wirkung bei der Ammoniakoxydation veredelt.
D. R. P. 335 910	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Antimonoxyd gegebenenfalls im Gemisch mit Eisenhydroxyd wird als Katalysator bei der Ammoniakoxydation verwendet.
E. P. 126 716	H. E. F. Goold-Adams, J. R. Partington und E. K. Rideal	Chromoxyd wird durch Glühen eines Chromsäuresalzes mit einer flüchtigen Base (Ammonium) erhalten.
Ö. P. 79 049	Vortmann	Zinnoxyd wird allein oder im Gemisch mit Oxyden des Wolframs, Molybdäns oder Chroms als Katalysator bei der Ammoniakoxydation verwendet.
h) Katalysatoren aus Basenaustauschern und Schwermetallen.		
D. R. P. 298 981	Permutit-Aktiengesellsch.	Man verwendet zur katalytischen Ammoniakoxydation Aluminatsilikathaltige Stoffe, in denen entweder das Aluminium allein durch ein oder mehrere Elemente, deren Oxyde alkalilöslich sind, oder gleichzeitig oder aber auch lediglich das Alkali durch ein oder mehrere Schwermetalle ersetzt sind.

8. Erzeugung usw. von Katalysatoren für verschiedene Kontaktverfahren.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 266 190	Conidelon Société Anonyme	Eine Lösung, die Vanadinsäure oder sonstige Vanadinverbindungen enthält, wird mit Eisensalzen gefällt.
D. R. P. 365 366	Permutit-Aktiengesellsch.	Zeolithe werden mit Salzlösungen katalytisch wirkender Metalle oder Oxyde in Katalysatoren übergeführt.
D. R. P. 385 373	Bayerische Stickstoff-Werke Aktiengesellschaft	Aufbringung von Katalysatoren auf Trägerkörper, die als selbständige Konstruktionselemente derart ausgebildet sind, daß nach dem Zusammensetzen dieser Körper ein allseitig mit Katalysator ausgekleideter langer zickzackförmiger Spalt entsteht, durch den das Reaktions-(Gas-)Gemisch geleitet wird.

Patent	Erfinder bzw. Patentinhaber	Gegenstand
D. R. P. 386 131	V. Zieren	Feuerfeste poröse Körper aus Ton, Schamotte usw. werden mit Lösungen anorganischer Salze (Platinchlorid) getränkt, geglüht und der eigentliche Kontaktstoff (Platin) wird auf die Kristallhaut niedergeschlagen.
D. R. P 397 683	V. L. Oil Prozesses Ltd.	Poröse Katalysatoren werden in Block- oder Brikettform erzeugt.
D. R. P. 416 451	Bayerische Stickstoff-Werke (P. Mangold)	Regenerierung der durch gasförmige Schwefelverbindungen unwirksam gewordenen Katalysatoren durch Überführen der Masse mit Alkalihydroxyd, -karbonat oder -bikarbonat in die ursprüngliche Form, wobei der Schwefel gleichzeitig in lösliche Sulfate ausgewandelt wird.
D. R. P. 418 724	K. Wolf	Poröse Stoffe werden mit Lösungen der Salze von Katalysatormetallen unter Zusatz von Lösungen kolloidaler Stoffe getränkt und bei langsam ansteigender Temperatur getrocknet, worauf sie dann unter Oxydation oder Reduktion geglüht werden.
D. R. P. 436 671	R. Grießbach, W. Michael und K. Röhre (J. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.)	Metallhydroxyde werden mittels alkalischer Lösungen erzeugt und zwar in der Weise, daß das gewonnene Metallhydroxyd mit einer Lösung ausgewaschen wird, deren pH-Ionenkonzentration mit der am Schluß der vollständigen oder unvollständigen Fällung vorhandenen im wesentlichen übereinstimmt.
D. R. P. 473 824	Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H.	Dem eigentlichen Katalysator werden zwecks Erkennung oder Nachweises der nahen Erschöpfung vor der Formung Stoffe wie Kalziumoxyd, -karbid, Aluminiumkarbid, Alkalisuperoxyd usw. zugesetzt, die mit den dem Reaktionsgas beigemischten oder bei der Katalyse entstehenden Katalysatorgiften zur Zerstörung der ursprünglichen Form der Katalysatormassen führende Reaktionen eingehen.
E. P. 286 284	J. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.	Eine der Katalysatorenkomponenten (Zinkoxyd) wird durch ein mehr oder weniger lösliches Magnesiumsalz (Magnesiumchlorid) in feste Form gebracht, dann die Säure aus dem Salz oder den Salzen ausgetrieben, worauf die andere Katalysatorkomponente (Alkalichromat) zugesetzt wird.

Literaturverzeichnis

Adadurow, J. und Boreskow, G.: Silbervanadat, ferner Chrom-Vanadin, Kobalt-Vanadin, Blei-Vanadin, Blei-Chrom-Vanadin werden allein oder im Gemisch mit Cer-, Thorium- oder anderen Salzen auf Schamotte als Träger bei der Schwefeldioxydoxydation verwendet. Z. f. anorgan. Chem. 1905, 453.

Adam: Anwendung von Platingaze bei der katalytischen Ammoniakoxydation. Chem. Trade Journ. **62** (1918) 181.

Albert, K. und Schulz, H.: Verwendung von Verbindungen des Eisensuperoxyds mit Erdalkalioxyden. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42** (1900) 4279.

Almquist, J. A. und Crittenden, E. D.: Versuche über die katalytische Ammoniakbildung. Ind. and Eng. Chem. **18** (1926) 1307—1309.

Andersen, E. B.: Katalytische Oxydation des Ammoniaks. Z. f. Elektrochem. **22**, 441—443.

Baker, B.: Versuche, betr. die Bildung von Ammoniak nach Johnson. Chem. News **48** (1883) 187—188.

Bauer, C.: Feststellung nur sehr geringer Mengen Ammoniak nach Wochen beim Stehenlassen eines Gemisches von Stickstoff und Wasserstoff über Wasser oder verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Platinblechen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34** (1901) 2385—2391.

Bauer und Voermann: Nitride als Katalysatoren bei der Ammoniakkatalyse. Z. f. phys. Chem. **52**, 476.

Baumann, J.: Ausbeutebestimmung bei der Ammoniakoxydation. Chem. Ztg. 1919, 466.

— Vergiftung des Platins durch Siliziumwasserstoff. Chem. Ztg. 1920, 276.

Berl: Herstellung von Schwefeltrioxyd in Gegenwart von Eisenoxyd. Z. f. angew. Chem. 1905, 254 und Z. f. anorg. Chem. **44**, 267—289.

Bernthsen, A.: Katalytische Ammoniaksynthese. Z. f. angew. Chem. 1913, I, 10.

Berthelot und Saint-Gilles, P. de: Katalytische Oxydation von Ammoniak. Bull. Soc. Paris **5**, 491.

Blondeau: Verwendung von Eisenoxyd enthaltendem, tonigem Sand als Kontaktstoff bei der Schwefeltrioxydherstellung. Comptes rend. de l'Acad. des sciences **29** (1849) 405.

— Erzeugung geringer Mengen Schwefelsäure, sowie Wasserdampf beim Hindurchleiten von Schwefeldioxyd und Luft durch ein glühendes Porzellanrohr. Comptes rend. de l'Acad. des sciences **29**, 405.

Bodenstein: Beschleunigung der Schwefeltrioxydreaktion bei Anwendung von Platin. Chem. Ztg. 1902, 1077.

Bodländer, G. und Köppen, K.: Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxydation des Schwefeldioxyds durch Platinasbest. Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 559—568.

— — Gleichgewichtskonstante bei Anwendung von Platindrahtnetzen als Katalysatoren. Z. f. Elektrochem. **9**, 787—794.

Bosch, C.: Ammoniakkatalyse im Großbetriebe. Chem. Ztg. 1920, 721—722; Z. f. Elektrochem. 1918, 361. Jahrbuch des Halleschen Verbandes zur Erforschung der Bodenschätze Mitteldeutschlands, 1919, 130.

Böhm, C.: Ceriterden als Kontaktstoffe für die katalytische Schwefeltrioxydherstellung. Chem. Ind. 1913, 120ff.

Bredig: Intermediäre Bildung von Platinoxyd bei der katalytischen Schwefeltrioxydbildung mittels Platin. Anorgan. Fermente 1891, 94.

Bredig: Definition von Katalysatoren. Bredig, Spiro-Ashers. Ergebn. d. Phys. I (1903) 192; Ztschr. f. angew. Chem. **9** (1903) 735.

Bredig und Haber: Bestimmung der Wirkung der Katalysatoren. Ztschr. f. angew. Chem. **16** (1903) 558.

Bredig und Ikeda: Vergiftung von Katalysatoren. Z. f. phys. Chem. **37** (1901) 1.

Bredig und Müller von Berneck: Vergiftung der Katalysatoren. Z. f. phys. Chem. **31** (1899) 284, 306.

Brochet und Boiteau: Elektrolytische Oxydation von Ammoniumkarbonat mittels Platinelektroden. Chem. Ztg. 1909, 629.

Brode: Theorie der Platinkontaktwirkung bei der Schwefeltrioxyderzeugung. Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 1081.

Brunel, L. und Woog, P.: Ammoniaksynthese mit Hilfe verschiedener Stoffe. Comptes rend. de l'Acad. des sciences **145** (1907) 922—924.

Bunsen: Katalytische Zersetzungen sind lediglich einfache Äußerungen der chemischen Verwandtschaft. Gasometrische Methoden, 1. Aufl. 267.

Campbell, A. A.: Verwendung von Platingazen bei der Ammoniakoxydation. Journ. Ind. Eng. Chem. **11** (1919) 468—469.

Claude, G.: Die Ammoniaksynthese. Comptes rend. de l'Acad. des sciences **169**, 649, 1039; **170**, 174—177, 274; **172**, 442; **173**, 681 und 174, 157; Chim. et Ind. **3**, 5; Revue gén. des Sciences purs. et appl. **32**, 534; Chem. Ztg. 1920, 592, 804, 1921, 182; 1924, 233; Z. f. kompr. u. flüss. Gase **22**, 1ff.; Z. f. angew. Chem. 1923, 404; 1924, 76 und Metallbörse 1924, 817.

Clément und Désormes: Lehre der Bildung von Zwischenreaktionen bei katalytischen Prozessen.

Cloetz und Guignet: Katalytische Oxydation von Ammoniak. Comptes rend. de l'Acad. des sciences **47** (1858) 7110.

Conroy, J. F.: Überblick über die Schwefelsäureherstellung auf dem Kontaktwege. Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 302ff.

Dacarrière, E.: Ausbeuten bei der katalytischen Ammoniakoxydation. Bull. Soc. Chim. de France [4] **25**, 489; **35**, 47; **37**, 412—421.

Deville, H. St. Cl.: Aus einem Gemenge von Chlorwasserstoff mit Stick- und Wasserstoff wird mit Hilfe des Induktionsfunkens Ammoniak erhalten. Comptes rend. de l'Acad. des sciences **60**, 317.

Dieffenbach, O.: Beurteilung des Kostenaufwandes bei der katalytischen Ammoniakoxydation. Chem. Ind. **37** (1914) 265—269; The Iron and Coal Trades Review vom 23. 5. 1913.

Döbereiner, Oxydation von Schwefeldioxyd durch Sauerstoff mittels feuchtem Platinmohr. Poggendorffs Ann. **24**, 610.

Duparc, L., Wenger, P. und Urfer, C.: Feststellung der Ausbeute bei der katalytischen Ammoniakoxydation. Helv. chim. Acta **11**, 337—348.

Eisenhut, O. und Kaupp, E.: Röntgenographische Untersuchung von Eisenkatalysatoren Z. f. phys. Chem. **133**, 456—471.

Engler, C. und Wöhler, L.: Bildung von Platinperoxyd bei der Katalyse als Zwischenreaktion möglich. Ztschr. f. anorgan. Chem. **29** (1905) 1.

Erdmann, Steigerung der katalytischen Wirkung der Elemente der Eisengruppe durch Zusätze. Lehrb. der anorgan. Chem. 1906, 487.

Ernst, W.: Vergiftung von Katalysatoren. Z. f. phys. Chem. **37** (1901) 476.

Fehling: Physikalische und chemische Theorien, betr. die Katalyse. Handw. der Chemie **3**, 945.

Fleck: Man erhält Ammoniak beim Leiten von Luft-, Wasserdampf-, Kohlenoxydgemengen über rotglühendes Kalziumoxyd. Bolleys Hdb. chem. Techn. II, **2**, 48.

Formenti, C.: Ammoniakkatalyse. Giorn. Ind. App. 1926, 312.

Fourcroy: Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak und Sauerstoff. Gmelin-Krant, Hdb. d. anorgan. Chem. I, **1** (1907) 292.

Frenzel, C.: Mittels in Petroleum suspendierten Nickeloxyds wird aus den Elementen Ammoniak gebildet. Die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs. Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung 1910, II, 245.

Goldstein, E.: Argon als Katalysator bei der Ammoniakbildung. Z. f. phys. Chem. **47**, 274—279.

Graham, J. M.: Ammoniaksynthese. Journ. Ind. Eng. Chem. 1922, 791.

Haber und Grinberg: Intermediäre Bildung von Platinoxyd bei der Schwefeltrioxydbildung mit Platin als Katalysator. Ztschr. f. anorgan. Chem. **18**, 39; Ztschr. f. phys. Chem. **34**, 515.

Haber und Oordt, van: Prüfung der Wirkungen einiger Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese. Z. f. anorgan. Chem. **43**, 111—115; **44**, 342—378; **47**, 42—44.

— — Kalzium wirkt bei abwechselnder Behandlung mit Stickstoff und Wasserstoff als Katalysator. Z. f. anorgan. Chem. **44**, 341.

Haber, F. und Rossignol, R. Le: Ammoniakgleichgewichtsbestimmung in Gegenwart von Katalysatoren. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40** (1907) 2144 bis 2154.

— — Ammoniakgewinnung bei 560—950° C unter 30 Atm. Druck. Z. f. Elektrochem. **14**, 181, 513.

— — Verwendung von Osmium in Form von Körnern bei der katalytischen Ammoniakbildung. Z. f. Elektrochem. **16**, 244—246; Chem. Ztg. **34**, 345 bis 346.

— — Beschreibung der synthetischen Herstellung des Ammoniaks. Z. f. Elektrochem. **19** (1913) 53; Chem. Ztg. 1914, 742.

— — Untersuchung der katalytischen Wirkung des Cers, Mangans und Molybdäns bei der Ammoniakkatalyse. Z. f. Elektrochem. **19** (1913) 68.

— — Katalytische Ammoniaksynthese. Z. f. angew. Chem. 1924, 257; Z. des Vereins deutscher Ingenieure 1924, Nr. 1 und 2; Chem. and Met. Engin **24** (1921) 305, 347 und **26** (1922) 245, 307; L. Ind. Chim. **8** (1922) 44, 86, 121; La Technique Moderne 1920, 449.

Haber, S. Tamara und Ponnaz, C.: Katalytische Ammoniakkatalyse. Z. f. Elektrochem. **21** (1915) 89.

Hampel, H. und Steinau, R.: Wasserstoff wird in statu nascendi mit Stickstoff in Gegenwart von Eisen zu Ammoniak verwandelt. S. Fischer, Chem. Ztg. 1919, 11.

Häussermann: Vorschlag von Vanadinverbindungen für die Schwefeltrioxydherstellung. Chem. Ztg. 1902, 6.

Hemptinne, A. de: Bildung von Ammoniak aus Stick- und Wasserstoff unter der Einwirkung von Induktionsfunken, Druck und Temperaturerhöhung. Bull. Acad. Roy. Belg. 1902, 28.

Hodgkinson, W. R. und Lowndes, F. K.: Schwefeldioxydoxydation mittels Platinschwamm. Chem. News **57**, 193.

Hofmann, A. W.: Bericht über das Verfahren von Kuhlmann zur katalytischen Schwefelsäureerzeugung. Report by the Jury on the Exhibition 1862.

Hofmann, K. A.: Vergiftung von Katalysatoren. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **51** (1918) 837.

— Katalytische Oxydation von Ammoniak in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **59** (1926) 204 und 2574.

Irving, A.: Durchführung chemischer Gasreaktionen mittels Platinschwamm oder -asbest. Chem. News **54** ,179—181.

Jacob, E.: Winklersches Verfahren im Großbetriebe. Lunge, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation **2** (1916) 1269.

Jaeger, A. O. und J. A. Bertsch: Schwefelsäurekontaktverfahren unter Verwendung von komplexen Vanadinverbindungen vom Typ basenaustauschender Körper als Kontaktstoffe. Ind. Eng. Chem. **21**, 627—632; Chem. Trade Journ. **84**, 229.

Jefremow, N. und Rosenberg, A.: Herstellung von Vanadinkontakten. Journ. Chem. Ind. **4**, 129, 134.

Johnson, G. S.: Bildung von Ammoniak aus Stick- und Wasserstoff in Gegenwart von rotglühendem Platin. Journ. Chem. Soc. **1** (1881) 128; Chem. News **43**, 42, 480.

Jost, F.: Ammoniakkatalyse. Diss. 1908.

Kappel, Oxydation von wässerigem Ammoniak. Arch. Pharm. (3) **20** (1882) 567; Jahresber. 1882, 240.

Kempf, R.: Oxydation von Ammoniak ohne Katalysator. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1905, 3972.

Keppeler, Schwefeltrioxydbildung auf katalytischem Wege. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 4098; Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 809.

Knietsch, R.: Ausbeute an Schwefeltrioxyd bei der Oxydation von Schwefeldioxyd. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1901, 4039ff.

— Die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Schwefeltrioxyderzeugung ist als Charakteristikum bzw. Optimum eines Katalysators anzusprechen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34** (1901) 4059.

— Vergiftung der Katalysatoren. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34** (1901) 4081.

— Schwefeldioxydoxydation durch Katalyse. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1901, 4099.

— Verschiebung des Gleichgewichts durch Kompression des Röstgases oder Erhöhung seines Sauerstoffgehalts. Verhandlg. des 5. Int. Kongresses f. angew. Chem. 1904, V, 614ff.

— Kontaktvergiftung von Katalysatoren. Z. f. angew. Chem. 1906, 712.

Knocke, Versuche, betr. die Schwefelsäureherstellung auf katalytischem Wege. Wagners Jahresber. 1859, 144.

Kochmann, W.: Wirkung der Katalysatoren bei der Ammoniakoxydation. Deutscher Salpeter 1913, 25, 85.

Kraut: Katalytische Herstellung von Ammoniumnitrit. Liebigs Ann. **136** (1865) 290.

— Versuche nach dem Kaiserschen Verfahren der katalytischen Ammoniakoxydation. Z f. angew. Chem. 1920, 41.

Kuhlmann, F.: Versuche zur Vereinigung von Wasser- und Stickstoff, bzw. Wasserstoff und Salpetersäuredampf in Gegenwart von Platin. Ann. de Pharm. **29** (1839) 285—287.

Küster: Wasser, Kontaktgift. Ztschr. f. anorg. Chem. **42** (1904) 453.

Landis, W. S.: Arbeit in der Versuchsanlage des Ammo-Phos-Works. Chem. Metallurg. Eng. **20**, 470—477.

Lange, A. E.: Zucker vermindert die Menge des mit Hilfe von Kupfersulfat aus Schwefeldioxyd erhältlichen Trioxyds. Z. d. Ver. deutsch. Zuckerindustrie 1912, 355.

Langmuir, J.: Wirkung des Katalysatorgiftes. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221—2295.

Laroche: Versuche über die Ammoniakbildung durch Katalyse auch unter Druck. Schweigg. Journ. **1**, 123 und 173.

Larson, A. T.: Die Verwendung der Eisenkatalysatoren und ihre Verstärkung durch gewisse Zusätze. Ind. and Eng. Chem. **16** (1924) 1002—1004.

Larson, A. T. und Brooks, A. P.: Untersuchung der Wirkungen von Katalysatoren (Nickel, Kobalt, Molybdän und Wolfram usw.). Ind. **18** (1926) 1305 bis 1307.

Liebig: Eisenoxyd als Katalysator bei der Ammoniakoxydation. Mag. d. Pharm. **33**, 40.

Liljenroth: Geringe Eisenmengen vergiften das Platin bei der Ammoniakoxydation. Chem. Met. Eng. **19**, 208.

Lipski: Katalytische Oxydation des Ammoniaks mittels Cernitrid und -hydrid. Z. f. Elektrochem. 1909, 205.

Loew, O.: Überleiten von atmosphärischem Stickstoff über Platinmohr in Gegenwart von Lauge. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1443.

Lunge, G.: Kontaktschwefelsäureverfahren. Handb. d. Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl., 1916, II.

— Entwicklung des Schwefelsäurekontaktverfahrens in Amerika. Z. f. angew. Chem. **23**, 721—722.

Lunge und Pollitt: Die Verwendung von verdünnten Schwefeldioxydgasen ist von keiner ungünstigen Wirkung bei der Oxydation in Gegenwart von Eisenoxyd. Z. f. angew. Chem. 1902, 1105ff.

— — Herstellung von Schwefeltrioxyd bei Gegenwart von Eisenoxyd Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 79—83.

Lunge und Pollitt: Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Schwefeltrioxyderzeugung ist als Charakteristikum bzw. Optimum anzusprechen. Ztschr. f. angew. Chem. **15** (1914); **17** (1904) 1044.

Lunge und Reinhardt: Herstellung von Schwefeltrioxyd unter Verwendung von Eisenoxyd als Katalysator. Z. f. angew. Chem. 1901, 1041 ff.

— — Feststellung. daß Arsenpentoxyd ein dem Vanadinpentoxyd analog wirkender Katalysator bei der Schwefelsäureerzeugung ist. Opel, Chem. Ztg. 1905, 757.

— — Mit Arsenik beladene Kieabbrände wirken wie reines Eisenoxyd bei der katalytischen Schwefeldioxydoxydation. Z. f. angew. Chem. **17**, 1041 bis 1051.

Lunge, G. und Salathe, F.: Feststellung der Vermehrung des Schwefeltrioxyds in Röstgasen nach Hindurchleiten dieser durch rotglühende Kiesabbrände. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1824; Chem. Ztg. 1883, 29; Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 80.

Lyle, M.: Es wurden Stickstoff-Wasserstoffgemische über Legierungen von Antimon, Wismuth, Arsen oder Zinn, Natrium, Kalium oder Zink geleitet. Bull. Soc. Chim. **25** (1875) 427.

McCullagh Lewis, W. C.: Wirkung von Katalysatorgiften. Journ. Chem. Soc. London 115, 182—193.

McDermott, F. A.: Ferromangan als Katalysator bei der Ammoniakkatalyse. Journ. Amer. Chem. Soc. **35** (1901) 515.

Magnus: Überführung von Schwefeldioxyd durch Sauerstoff oder Luft in Gegenwart von Platin in Vitriolöl. Poggendorffs Annalen **24**, 610.

Matignon: Vorübergehende Verbindung eines Katalysators mit einem der Bestandteile der zu katalysierenden Gemische. Cuir. techn. **19**, 97—80.

Maurer, E.: Ammoniakkatalyse. Z. f. allg. und anorgan. Chem. 1919, 273.

Maxted, E. B.: Synthese des Ammoniaks und Oxydation des letzteren. Journ. Soc. Chem. Ind. **37** (1918) 232; **38** (1917) 777—782; **39** (1920) 95—98; Ammonia and the Nitrids 1921, 34.

— Relative Abhängigkeit der Aktivität verschiedener Katalysatoren von der Reinheit der Stoffe. Ammonia and the Nitrids 1921, 32.

— Ammoniakkatalyse. Journ. Soc. Chem. Ind. **36**, 777—782; **37**, 105; Journ. Ind. Eng. Chem. **14** (1922) 791.

Maxted, E. B. und Dimsby, A. N.: Katalysatorvergiftung. Journ. Chem. Soc. London 1928, 1600—1603.

Meneghini, D.: Katalytische Ammoniakoxydation mittels heizbarer Platinspirale. Gazz. chim. ital. **42**, I (1912) 126—136; **43**, I (1913) 81—90.

Messel: Platinverlust beim Schwefelsäurekontaktverfahren. Chem. Trade Journ. **51** (1912) 237.

Meyer, F.: Die historische und kaufmännische Entwicklung des Schwefelsäurekontaktprozesses. Journ. Soc. Chem. Ind. New York **22**, 348—350.

Millner, W. H.: Braunstein gibt beim Glühen mit darüber geleitetem Ammoniak Stickoxyd. Phil. Trans. **2** (1809) 429; Gilb. Ann. **36** (1810) 291.

Mond: Es wurden Stickstoff-Wasserstoffgemische über glühendes Kalkhydrat erfolglos geleitet. Z. f. angew. Chem. 1898, 265.

Mond, Ramsay und Shields: Platin adsorbiert gleiche Mengen von Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Ztschr. f. phys. Chem. **25**, V, 1898, 668.

Morren: Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff unter der Einwirkung elektrischer Entladungen zu Ammoniak. Comptes rend. de l'Acad. des sciences **48**, 342.

Morveau: Katalytische Oxydation von Ammoniak. Scher. Journ. **9**, 370.

Muscle Shoals: Kontaktapparat für die Ammoniakoxydation. Met. Engin. **20** (1919) 8.

Muhlert, F.: Stickstoff und Wasserstoff lassen sich nicht durch Platinschwamm vereinigen. Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen 1910, 119 ff.

Müller, F. C. G.: Vorlesungsversuch der Schwefeltrioxydbildung unter Verwendung von Platinasbest als Kontaktstoff. Ztschr. f. d. physikal. u. chem. Unterricht **3**, 35—36.

Müller von Berneck, Ikeda und Ernst: Intermediäre Bildung von Platinoxyd bei der katalytischen Schwefeltrioxydbildung mit Platin. Ztschr. f. phys. Chem. **31**, 258; **37**, 1, 448.
Nernst, W.: Vereinigung von Stick- und Wasserstoff in einem elektrischen Ofen unter höherem Druck. Z. f. Elektrochem. **13** (1907) 521—524.
Nernst, W. und Jost, F.: Festlegung des Ammoniakgleichgewichts. Z. f. Elektrochem. 13, 521; **14**, 373; Z. f. anorg. Chem. **57**, 414; Jost. Diss. 1908, 19.
Neumann, B.: Die katalytische Wirkung des Eisenoxyds beruht auf einem Valenzwechsel. Z. f. Elektrochem. **35**, 42—51.
Neumann, B. und Goebel, E.: Untersuchungen über die Wirksamkeit verschiedener Kontaktsstoffe bei der Schwefeltrioxyderzeugung. Ztschr. f. Elektrochem. **34**, 734—746.
Neumann, B., Panzner, H. und Goebel, E.: Untersuchung der Wirkung von Platin und anderer Katalysatoren bei der Oxydation des Schwefeldioxyds. Ztschr. f. Elektrochem. **34**, 696—704.
Neumann, B. und Rose, H.: Untersuchung der katalytischen Oxydation des Ammoniaks. Z. f. angew. Chem. 1920, 41—44, 45—48, 51—55.
Nickell, L. F.: Verwendung von Vanadinsilikaten komplexer Zusammensetzung als Katalysatoren. Chem. Metallerz. Engin **35**, 153.
Niedenführ, H. H.: Das Rabe-Verfahren. Z. f. angew. Chem. 1900, 960.
Opel: Kontaktgift(arsen). Lunge, Hdb. d. Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl. II (1916) 1313; Chem. Ztg. **29**, 757—758.
Orlow: Bei der Ammoniakoxydation wird Kupferdrahtnetz als Katalysator verwendet. Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**, 659—660; Chem. Ztg. 1908, II, 1499.
Ostwald, W.: Katalyse. Phys. Ztschr. **3**, 313—322; Ztschr. f. phys. Chem. **2** (1888) 139; **15** (1894) 706; **19** (1896) 160; **29** (1899) 190; Grundriß d. allgem. Chem. 5. Aufl. 328.
Parsons, C. L.: Ammoniakkatalyse. Journ. Ind. and Engin. Chem. **9**, 829—831.
— Katalytische Ammoniakoxydation. Journ. Ind. and Engin. Chem. **11** (1919) 541.
Partington, J. R.: Gaze aus Platinmohr bei der katalytischen Ammoniakoxydation als Kontaktstoffe. Journ. Soc. Chem. Ind. **37** (1918) 337 R bis 338 R.
Patterson und Cheney: Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren unter Verwendung von Platinasbest. Chem. Trade Journ. **51** (1912) 293.
Peligot: Katalytische Oxydation von Ammoniak. Comptes rend. de l'Acad. des sciences **47** (1858) 1038; **53** (1861) 209.
Perley, G. A.: Platinnetze bei der katalytischen Ammoniakoxydation als Katalysatoren. Journ. Ind. and Eng. Chem. **12** (1926) 119—129.
Perley, G. A. und Varrell, M. W.: Ausbeuten bei Anwendung mehrerer Platinnetze bei der katalytischen Ammoniakoxydation. Ind. and Engin. Chem. **21**, 222—223.
Perman, E. P.: Bedenken gegen die Möglichkeit der Erreichung des Ammoniakgleichgewichts. Proceed. Roy. Soc. Serie A. **76** (1905) 167; Chem. News **90**, 104, 130 und 182.
Perman und Atkinson: Prüfung der Wirkung einzelner Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese. Chem. News **90** (1904) 13 und 182; Proceed. Roy. Soc. Serie A **76**, 176.
Philip, J. C.: Bedeutung der Katalysatoren für die Industrie. Chem. News **118**, 159—161, 171—173, 182—183, 194—197, 206—208, 219—222.
Pietsch, E.: Aktivator und Promotor. Ztschr. f. Elektrochem. **30**, 366, 367.
Piria: Platinierter Bimsstein als Schwefelsäurekontaktmaterial. Liebigs Jahresber. 1855, 308.
Plattner: Durchführung des Schwefelsäurekontaktverfahrens in Schächten, die mit Quarz oder Kieseln beschickt sind. — Plattner: Die metallurgischen Röstprozesse 1856, 334ff.
Plüddemann, W.: Beitrag zur Kenntnis des Schwefelsäurekontaktprozesses. Karlsruhe (Berlin) 1907 (Diss.).
Pratolongo, U.: Die Katalysatorvergiftung. Gazz. chim. ital. **48**, I, 191—192.

Projahn: Aluminiumsulfat wird in poröser Form als Kontaktstoff bei der Schwefeltrioxydherstellung verwendet. Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 4. Aufl., II (1916) 1400.

Rabe: Kontaktmasse in breiten Schichten bei der Schwefelsäureerzeugung 15. Lunge, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation 4 Aufl. (1916) **4**, 1378; Niedenführ, H. H., Z. f. angew. Chem. 1900, 960.

Ramsay und Shields: Intermediäre Bildung von Platinoxyd bei der katalytischen Schwefeltrioxydbildung mittels Platin. Ztschr. f. phys. Chem. **25**, 685.

Reese, C. L.: Nicht vergiftend auf Katalysatoren bei der Schwefeldioxydoxydation wirken Wasser, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Schwefel im Gegensatz zum Chlor, Chlorwasserstoffgas und Siliziumtetrafluorid. Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, 351ff.

Reinders und Cats: Katalytische Ammoniakoxydation mittels platiniertem Kupferdraht oder Glas, Eisenoxyd auf Asbest, oxydiertem Eisendrahtnetz und Thorium auf Bimsstein. Chem. Weekbl. **9** (1912) 47—48; Ind. Engin. Chem. **21**, 222—233.

Remy, H.: Zusammenhang zwischen katalytischer Wirksamkeit und chemischer Natur eines Katalysators. Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **157**, 329—338.

Rideal, E. K.: Bedeutung der Struktur verschiedener Arten von Grenzflächen für die katalytische Aktivität von Stoffen. Transact. Faraday Soc. **22**, 434—439.

Russel, E. J. und Smith, N.: Verwendung von Mangandioxyd als Kontaktmittel bei der Schwefeltrioxydherstellung. Journ. Chem. Soc. **77** (1900) 340.

Sackur, Schwefeltrioxydausbeute beim Kontaktverfahren. Z. f. Elektrochem. **8**, 47.

Saint-Gilles, P. de: Katalytische Oxydation von Ammoniak. Chim. Phys. [3] **55** (1859) 374.

Saussure: Wirkung der Katalysatoren durch Adsorption. Gilberts Ann. **47** (1814) 113.

Schmit, O. und Boker, R.: Katalytische Ammoniakoxydation. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39** (1906) 1366—1370.

Schneider: Einführung des Platinkontaktverfahrens zur Herstellung von Schwefelsäure. Dingl. Polyt. Journ. **106**, 395; **107**, 159; **109**, 358.

Schönbein: Vereinigung des Stickstoffs mit den Elementen des Wassers zu Ammoniumoxyd. Journ. f. prakt. Chem. **41**, 225.

— Herstellung von Ammoniumnitrit. Journ. f. prakt. Chem. **70** (1856) 129; Jahresberichte 1856, 311.

Schüphaus, G.: Schilderung der mit engmaschigen Platinnetzen arbeitenden katalytischen Ammoniakoxydation. Metall u. Erz **13** (1916) 21—28.

Schwarz, R.: Katalytische Oxydation von Ammoniak. Dingl. Polyt. Journ. **218**, 219.

Schwarz, R. und Klingenfuß, M.: Bestrahlung von Platinkontaktmassen für die Schwefeldioxydoxydation. Ztschr. f. Elektrochem. **28** (1927) 472—473.

Sestini, F.: Schütteln von Wasser in Gegenwart von gallertartigem Eisenhydroxyd mit ammoniakhaltiger Luft gibt salpetrige Säure. Z. f. angew. Chem. 1904, 1380 und 1905, 823.

Smith, N.: Qualitative Versuche, betr. die Ammoniakoxydation. Proceed. Chem. Soc. **22** (1906) 39.

Stone, G. C.: Technische Ausführung des Schwefelsäurekontaktprozesses. Journ. Soc. Chem. Ind. New York **22**, 350—351.

Strutt, R. J.: Beurteilung des Kaiserschen Verfahrens der Ammoniakoxydation auf Grund von Versuchen. Proceed. Roy. Soc. London, Serie A **85**, 219.

Taylor, G. B. und Davis, J. D.: Analytische Kontrolle des Ammoniakoxydationsprozesses. Journ. Ind. and Engin. Chem. **9** (1917) 1106—1110.

Trumkin, A. und Donde, A.: Geringe Mengen von Thioharnstoff wirken vergiftend auf Katalysatoren. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **60**, 1816—1860.

Tuttle: Katalytische Oxydation von Ammoniak. Ann. **101** (1857) 283.

Unger, E.: Anwendung von Osmium, Molybdän und Wolfram bei der katalytischen Ammoniakherstellung. Diss. Beiträge zur Ammoniakbildung durch Katalyse, Karlsruhe 1911.

Vallery, L.: Untersuchung der Stabilität der katalytischen Eigenschaften des Palladiumasbests. Comptes rend. de l'Acad. des sciences **185**, 538—540.
Varrentrapp und Will: Erfolgloses Überleiten von Wasserstoff-Stickstoffgemischen über glühenden Natronkalk. Ann. Chem. **39**, 266ff.; **45**, 95.
Vauquelin: Katalytische Oxydation von Ammoniak. Dingl. Polytechn. Journ. **2**, 174.
Waeser, B.: Ammoniakkatalyse. Stickstoffindustrie 1924, 61ff.
— Verwendung von Vanadinverbindungen bei der Schwefelsäureherstellung. Metallbörse **19**, 1350—1351.
— Weltproduktion an Kontaktschwefelsäure, Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure 1927, 95; Chem. Industrie 1930, 204.
Warren: Asbest als Katalysator bei der Oxydation von Ammoniak. Chem. News **63** (1891) 290.
— Katalytische Herstellung von Ammoniumnitrit. Chem. News **63** (1891) 290.
Wehrheim, O.: Untersuchung der Wirksamkeit des Platins als Katalysator.
— Diss. über die Oxydation von Ammoniak, Blausäure und Zyan, Darmstadt 1910.
Weinmann: Beim Überleiten von Stick- und Wasserstoff über verkohlten Weinstein und Kalziumoxyd findet Ammoniakbildung nicht statt. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 976.
Wendriner: Uran als Katalysator bei der Ammoniakoxydation. Z. f. angew. Chem. **23** (1910) 2097.
Wenger, P. und Urfer, C.: Untersuchung der Wirkung von Platin und Rhodium bei der Schwefeldioxydoxydation. Ann. chim. analyt. appl. **23** (1918) 97 bis 104.
— Bestimmung von Ausbeuten beim Ostwaldschen Verfahren. Helv. chim. Acta **11**, 337—348.
— — Wirkung des Katalysators bei der Ammoniakoxydation. Ztschr. f. angew. Chem. 1918, II, 395.
West, J. H.: Ammoniaksynthese. Chem. Age **5**, 665; Journ. Soc. Chem. Ind. **40** R, 420; Chem. Ztg. 1921, 1182.
Wieland, H.: Theorie der Schwefeltrioxydherstellung mittels Platin. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1912, 685.
Will: Beim Überleiten von Stick- und Wasserstoff über glühenden Natronkalk und gegebenenfalls Kienruß findet Ammoniakbildung nicht statt. Ann. **45**, 95.
Willey, E. J. B.: Aktiver Sauerstoff hemmt die katalytische Wirkung der Katalysatoren. Nature **118**, 735.
Williams, K. J. und Ramsay: Feststellung, daß aus Gemischen von Kaliumnitrit- und Ammoniumchloridlösungen durch Erhitzen erhaltener Stickstoff mit Wasserstoff nur geringe Ammoniakmengen gibt. Proceed. Chem. Soc. **2** (1886) 223—225.
Winkler, Cl.: Ausbeuten bei der Schwefeltrioxyderzeugung mittels Platinasbest. Dingl. Polyt. Journ. **218**, 128; **223**, 409.
Winteler: Geschichte des Schwefelsäurekontaktverfahrens. Z. f. angew. Chem. 1905, 1512f und 1654.
Woltereck, H. C.: Katalytische Herstellung von Ammoniak unter Verwendung von eisenoxydhaltigen Eisenfeilen bzw. Torf. Z. f. angew. Chem. **17** (1904) 1717; **18** (1905) 1765.
— Eisen auf Asbest in dünner Schicht, ebenso die Oxyde des Eisens, Nickels, Kobalts, Kupfers, Kadmiums, Silbers, Bleis, Wismuts und Chroms. Comptes rend. de l'Acad. des sciences **146**, 124—125 (Franz. Pat. 328 415 und 332 591).
— Holzkohle als Katalysator bei der Ammoniakbildung. Comptes rend. de l'Acad. de sciences **146**, 929—931.
Wöhler, L.: Sintern des Katalysators setzt infolge Verringerung seiner Oberfläche seine Wirkung herab. Habilitationsschrift 1901, 41.
— Ursache der katalytischen Wirkung des Platins usw. Ztschr. f. Elektrochem. 1905, 844.
Wöhler, L. und Mahler: Gelinde geglühtes Eisen-, Chrom- oder Kupferoxyd bzw. zusammen gefälltes Chrom- und Kupferoxyd als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxyderzeugung. Ann. Chem. Pharm. **81**, 255.

Wöhler, L., Plüddemann, W. und Wöhler, P.: Chromsäure, Kupferoxyd, das Gemisch beider. Kupferoxydul- und -oxydchromat, Ferrioxyd, Aluminiumoxyd, Ceroxyd, Siliziumoxyd und Titanoxyd als Katalysatoren bei der Schwefeltrioxydherstellung bei Temperaturen bis 900° C. Z. f. phys. Chem. **62**, 641—677.

Wöhler, L. und Wöhler, P.: Die Dissoziation von Chrom- und Cuprimonochromoxyden bei ihrer Verwendung als Kontaktstoffe bei der Schwefelsäureherstellung. Z. f. phys. Chem. **62**, 940ff.

Wöhler, L., Foss, A. und Plüddemann: Nichtauftreten eines exothermen Oxyds der Platinmetalle bei der katalytischen Schwefeltrioxydbildung. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 3538—2549.

— — — Feststellung der Temperaturmaxima für Platin, Palladium und Iridium beim Schwefelsäurekontaktprozeß. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39** (1906) 3541.

Wöhler, P.: Feststellung der Wirkung von Chromoxyd, Platin, Kupferoxyd und Chromoxyd als Katalysatoren bei der Schwefeldioxydoxydation.

Wöhler, Die katalytische Wirksamkeit des Chromoxyds und Kupferoxyds im Schwefelsäureprozeß, Diss., 1907.

Wright, L.: Versuche, betr. die katalytische Bildung von Ammoniak. Journ. Chem. Soc. 1881, 357.

Namenverzeichnis

Sachverzeichnis

Literatur über chemische Technologie

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle an der Saale

Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden.

Eine kurze Wiedergabe der Fabrikationsmethoden chemisch-technischer Betriebe.
Herausgegeben von Patentanwalt **L. Max Wohlgemuth**, Berlin.

Band I. **Der Fabrikchemiker, seine Ausbildung und Stellung.** Von Patentanwalt L. M. Wohlgemuth. 1,—

Band II. **Die Braunkohlenteer-Industrie.** Von Dipl.-Ing. Chemiker Prof. Dr. Ed. Graefe. 2. Auflage. Mit 43 Abbildungen. 5,—; gebunden 5,90

Band III. **Die deutsche Kaliindustrie.** Von Dr. K. Kubierschky. 2. Auflage. Mit 8 Abbildungen. Im Druck!

Band IV. **Das Porzellan.** Von Privatdozent Dr. R. Dietz. 3,60

Band V. **Die Superphosphatfabrikation.** Von Dir. Dr. Ritter v. Grueber. Mit 12 Abb. 3,20

Band VI. **Die Fabrikation von Sulfat und Salzsäure.** Von Chemiker Dr. Th. Meyer. Mit 23 Abbildungen. 4,—

Band VII. **Die Gewinnung und Verarbeitung des Glyzerins.** Von Ingenieur-Chemiker Dr. B. Lach. Mit 30 Abbildungen. 3,50

Band VIII. **Die Bedeutung der chemischen Technik für das deutsche Wirtschaftsleben.** Von Privatdozent Dr. H. Großmann. 4,50

Band IX. **Steinzeug, Steingut, Töpferwaren.** Von Privatdozent Dr. R. Dietz. Mit 5 Abbildungen. 4,—

Band X. **Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung.** Von Dr. R. Knoll. 2. Auflage. Mit 11 Abbildungen. 14,50; gebunden 16,50

Band XI. **Der Dampf in der chemischen Technik.** Von Reg.-Baumeister Momber. Mit 26 Abbildungen. 4,—; gebunden 4,90

Band XII. **Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung.** Von Dr. R. Kißling. 2. Auflage. Mit 30 Abbildungen. 5,20; gebunden 6,10

Band XIII. **Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle.** Von Generaldirektor Dr. A. Spilker. Neu bearbeitet von Dr. O. Dittmer und Dr. R. Weißgerber. 4. Auflage. Mit 80 Abbildungen. 5,40; gebunden 6,30

Band XIV. **Komprimierte und verflüssigte Gase.** Von Chemiker Dr. H. Teichmann. Mit 38 Abbildungen. 7,20

Band XV. **Die Stearinfabrikation.** Von Ingenieur-Chemiker Dr. B. Lach. Mit 79 Abbildungen. 6,80

Band XVI. **Die Lack- und Firnisfabrikation.** Von Professor M. Bottler. 2. Auflage. Mit 33 Abbildungen. 5,—; gebunden 6,40

Band XVII. **Das Ammoniak und seine Verbindungen.** Von Dr. J. Großmann. Mit 7 Abbildungen. 4,—

Band XVIII. **Gewinnung und Reinigung des Kochsalzes.** Von Dr. C. Riemann. Mit 20 Abbildungen. 3,20

Band XIX. **Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht.** Von Dr. C. R. Böhm. Mit 431 Abbildungen und 8 Tafeln. 20,—; gebunden 21,20

Band XX. **Die Gewinnung des Broms in der Kaliindustrie.** Von Dr. M. Mitreiter. Mit 24 Abbildungen. 2,—

Band XXI. **Die ätherischen Öle.** Von Dr. R. Leimbach. Mit 25 Abb. 12,50; geb. 14,70

Band XXII. **Die Zeresinfabrikation.** Von Ingenieur-Chemiker Dr. B. Lach. Mit 49 Abbildungen. 7,80

Band XXIII. **Die Darstellung von Bisulfiten und Sulfiten.** Von Dr.-Ing. E. Schütz. Mit 22 Abbildungen. 2,40

Band XXIV. **Anwendung physikalisch-chemischer Theorien auf technische Prozesse und Fabrikationsmethoden.** Von Prof. Dr. R. Kremann. Mit 35 Abbildungen. 7,80
gebunden 8,80

Band XXV. **Die Herstellung der Alkalibichromate.** Von Chemiker-Ingenieur L. Wickop. Mit 35 Abbildungen. 5.—

Band XXVI. **Die Anwendung von Fettstoffen und daraus hergestellten Produkten in der Textilindustrie.** Von Dr. F. Erban. 2. Aufl. in Vorbereitung.
Band XXVII. **Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen.** Von Dr.-Ing. H. Kellermann. Mit 33 Abbildungen. 4,40; gebunden 5,30
Band XXVIII. **Die Fabrikationen von Bittersalz und Chlormagnesium als Nebenbetriebe der Chlorkalium- und Kaliumsulfat-Fabrikation.** Von Chemiker Dr. A. Berge. Mit 15 Abbildungen. 2,40; gebunden 3,20
Band XXIX. **Wasserreinigung und Abwässerbeseitigung.** Von Dr. J. Tillmans. Mit 21 Abbildungen. 6,—; gebunden 7,80
Band XXX. **Die Fabrikation der Tonerde.** Von Chemiker Dr. A. Berge. 2. Auflage. Mit 20 Abbildungen. 3,80; gebunden 5,60
Band XXXI. **Das Zelluloid.** Von Dr. C. Piest, Obering. E. Stich und Dr. W. Vieweg. Mit 78 Abbildungen. 7,80; gebunden 8,80
Band XXXII. **Die Herstellung der Sprengstoffe.** I. Teil Schwarzpulver, Chloratsprengstoffe, Schießbaumwolle, rauchschwache Schießpulver. Von Chemiker A. Voigt. Mit 35 Abbildungen. 7,20; gebunden 8,90
Band XXXIII. **Die Herstellung der Sprengstoffe.** II. Teil: Nitroglyzerin, Dynamit, Sicherheitssprengstoffe u. a. Von Chemiker A. Voigt. Mit 11 Abbildungen. 6,—; gebunden 7,70
Band XXXIV. **Die Herstellung von Gärungsessig.** Gewinnung von Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure durch Gärung. Von Dr. W. Hoffmann. Mit 25 Abbildungen. 3,—; gebunden 4,70
Band XXXV. **Die Fabrikation der Ultramarinfarben,** ihre Prüfung und Verwendung in Industrie und Gewerbe. Von Ing.-Chemiker Direktor L. Bock. Mit 23 Abbildungen. 7,50; gebunden 8,40
Band XXXVI. **Die Fabrikation der Bromsalze und Brompräparate.** Von Fabrikdirektor W. Hüttner. Mit 6 Abbildungen. 2,40; gebunden 3,20
Band XXXVII. **Die Leuchtgas- und Wassergasindustrie.** Von Dr. Muhlert und Dr. Gwosdz. Mit 44 Abbildungen. 5,—; gebunden 6,70
Band XXXVIII. **Die technische Herstellung von Zellstoff.** Von Dr. R. Schwarz. Mit 48 Abbildungen. 4,20; gebunden 5,10
Band XXXIX. **Das Glas.** Von Dr. L. Springer. Mit 20 Abb. 4,—; gebunden 4,90
Band XL. **Molybdän.** Von Dr. E. Pokorny. Mit 52 Abb. 23,80; gebunden 25,70
Band XLI. **Buntfarbenfabrikation.** Von Dr. Bock. 7,70; gebunden 9,40
Band XLII. **Die aktive Kohle, ihre Herstellung und Verwendung.** Von Dr. O. Kausch, Ob.-Reg.-R. Mit 53 Abbildungen. 21,50; gebunden 23,50
Band XLIII. **Die Industrie der Dachpappe und verwandter Stoffe.** Von Dr. H. Malchow und Dr. W. Mallison. Mit 98 Abbildungen. 7,50; gebunden 9,30
Band XLIV. **Verdichtete und verflüssigte Gase.** Von Dr. K. Drews. Mit 68 Abbildungen. 21,50; gebunden 23,50
Band XLV. **Die Fabrikation von Schuhcreme und Bohnerwachs.** Von Dr. C. Ebel. 12,50; gebunden 14,20
Band XLVI. **Kältetechnik.** Von K. Drews. Mit 100 Abbildungen und 34 Tabellen. 16,—; gebunden 17,80
Band XLVII. **Kunstharze.** Von Dr. Nouvel.
Band XLVIII. **Hexamethylentetramin.** Von Dr. J. Altpeter.
Band LIX. **Die Kontaktstoffe der katalytischen Herstellung von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure.** Von Dr. O. Kausch. Mit 31 Abbildungen.

Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien.

Herausgegeben von Patentanwalt **L. Max Wohlgemuth**, Berlin.

Band I. **Laboratoriumsbuch für den Eisenhütten- und Stahlwerkschemiker.** Von Ingenieur-Chemiker A. Kropf. 2. Auflage. Mit 21 Abbildungen. 5,20; gebunden 6,90
Band II. **Laboratoriumsbuch für den Metallüttenchemiker.** Von Dipl.-Ing. H. Nissenson. 2. Auflage. 3,50; gebunden 4,90
Band III. **Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe.** Von Chemiker Dr. O. Simon. 3. Auflage. Neu bearb. v. Dr. H. K. Thomas. Mit 8 Abbildungen. 7,50; gebunden 9,—

Band IV. **Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker, Koloristen, Ingenieure und technische Reisende in Färbereien, Druckereien, Farben-, Lack- und Papierfabriken.** Von Dr. F. Erban. Mit 21 Abbildungen. 4,—; gebunden 4,90

Band V. **Laboratoriumsbuch für die Erdöl-Industrie.** Von Dr. R. Kißling. 2. Auflage. Mit 22 Abbildungen. 3,—; gebunden 4,70.

Band VI. **Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie.** Braunkohlengruben, Braunkohlenteer-Schwelereien und Destillationen, Paraffin- und Kerzenfabriken, sowie Ölgasanstalten. Von Dipl.-Ing. Prof. Dr. Ed. Graefe. 2. Auflage. Mit 64 Abbildungen. 5,40; gebunden 6,30

Band VII. **Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase.** Von Dr. K. Urban. Mit 24 Abbildungen. 1,50

Band VIII. **Einrichtung von analytischen Laboratorien und allgemeine Operationen.** Von Dr. V. Samter. Neu bearbeitet von Dipl.-Ing. E. Schuchard. 2. Auflage. Mit 62 Abbildungen. 2,20; gebunden 3,70

Band IX. **Laboratoriumsbuch für die Zementindustrie.** Von Dr. F. R. von Arlt. Mit 33 Abbildungen. 3,60; gebunden 4,90

Band X. **Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie.** Von Dr. H. Bollenbach. Bearb. v. Dr. E. Kieffer. Mit 55 Abbildungen. 2. Auflage. 5,40, geb. 6,90

Band XI. **Laboratoriumsbuch für den klinischen Chemiker.** Von Dr. R. Tandler. Mit 10 Abbildungen. 4,50

Band XII. **Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie.** Von Dr. L. Tietjens. 2. Auflage. Mit 8 Abbildungen. 2,60; gebunden 3,40

Band XIII. **Laboratoriumsbuch für die anorganische Großindustrie.** Von Dr. C. von Hohorst. Nebst einem Kapitel: Kunstdüngerindustrie. 4,50

Band XIV. **Die Untersuchung der Fette und Öle.** Von Dr. J. Marcusson. 2. Auflage. Mit 21 Abbildungen. 8,20; gebunden 10,20

Band XV. **Analytische Schnellmethoden.** Von Dr. V. Samter. Neu bearbeitet von Dipl.-Ing. E. Schuchard. 2. Auflage. Mit 20 Abbildungen. 7,60; gebunden 8,60

Band XVI. **Keramisches Praktikum.** Anleitung zu keram. Laboratoriumsarbeiten auf chem. Grundlage. Von Dr. A. Berge. Mit 10 Abbildungen. 2. Auflage. 4,50; gebunden 6,20

Band XVII. **Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser.** Von Dr. J. Tillmans. Mit 19 Abbildungen. 9,50; gebunden 11,40

Band XVIII. **Laboratoriumsbuch für Agrikulturchemiker.** Von Dr. G. Metge. 2. Auflage. 17,—; gebunden 19,—

Band XIX. **Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie.** Von Dr. L. Springer. 2. Auflage. 7,80; gebunden 9,50

Band XX. **Laboratoriumsbuch für die Weinuntersuchung.** Von Dr. P. Haße. Mit 26 Abbildungen. 5,—; gebunden 5,90

Band XXI. **Laboratoriumsbuch für die Tonerde- und Aluminiumindustrie.** Von Dr. H. Hiller. 2,—

Band XXII. **Laboratoriumsbuch für die Kunstseide- und Ersatzfaserstoff-Industrie.** Von Ing.-Chem. H. Jentgen. 4,—; gebunden 5,70

Band XXIII. **Laboratoriumsbuch für die Kokerei- und Teerproduktenindustrie der Steinkohle.** Von Dr. K. Keller. Durchgesehen von Generaldirektor Dr. A. Spilker. Mit 28 Abbildungen. 4,80; gebunden 5,70

Band XXIV. **Laboratoriumsbuch für die Sprengstoffindustrie.** Von Dr. P. Günther. Mit 24 Abbildungen. 1,90; gebunden 3,40

Band XXV. **Laboratoriumsbuch für die Lack- und Farbenindustrie.** Von Dr. H. Wolff. Mit 17 Abbildungen. 4,50; gebunden 6,20

Band XXVI. **Laboratoriumsbuch für die Brennerei-Industrie.** Von Dr. phil. J. Dehnicke. Mit 34 Abb. u. 20 Tafeln. 17,80, geb. 19,70

Band XXVII. **Laboratoriumsbuch für die Kautschukindustrie.** Von Dr. St. Reiner. Mit 35 Abbildungen. 4,50; geb. 6,—

VERLAG VON WILHELM KNAPP IN HALLE (SAALE)

Monographien über angewandte Elektrochemie.

Herausgegeben von Dr. ing. e. h., Dr. techn. c. h., Dipl.-Ing. V. Engelhardt, Direktor der Siemens und Halske A.-G., Honorarprofessor an der Technischen Hochschule, Berlin.

Band I. **Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung.** Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 90 Abbildungen und 15 Tabellen. 5,40

Band II. **Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie.** Von Adolphe Minet, Paris. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens Halske A.-G., Wien. Mit 57 Abbildungen. 6,—

Band III. **Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes.** Von Prof. Dr. Max Le Blanc. 5,—; gebunden 6,50

Band IV. **Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis.** Von H. Nissenson, Direktor des Zentral-Laboratoriums der Aktiengesellschaft für Bergbau zu Stolberg und in Westfalen. Mit 32 Abbildungen. 2,40

Band V. **Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre.** Von Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 101 Abbildungen. 6,80

Band VI. **Elektro-Metallurgie des Nickels.** Von Dr. W. Borchers, o. Professor an der Technischen Hochschule zu Aachen. Mit 4 Abbildungen. 1,70

Band VII. **Cyanid-Prozesse zur Goldgewinnung.** Von Manuel von Uslar, dipl. Hütteningenieur, unter Mitwirkung von Dr. Georg Erlwein, Vorstand der elektro-chemischen Abteilung der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 30 Abbildungen. 4,70

Band VIII. **Hypochlorite und elektrische Bleiche.** Technisch-konstruktiver Teil. Von Viktor Engelhardt,. Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G. Wien. Mit 266 Figuren und 64 Tabellen. 13,—

Band IX. **Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle.** Von H. Becker, Elektrochemiker. Herausgeber von „L'Industrie Elektrochimique", Paris. Mit 83 Abbildungen. 6,40

Band X. **Die elektrolytische Raffination des Kupfers.** Von Titus Ulke, M. E. Ins Deutsche übertragen von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 86 Abbildungen. 8,—

Band XI. **Die Galvanoplastik.** Von Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 35 Abbildungen. 6,40

Band XII. **Die elektrochemische Industrie Deutschlands.** Von Dr. phil. P. Ferchland. Mit 4 Abbildungen und Tabellen. 3,—

Band XIII. **Carborundum.** Von Francis A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 9 Abbildungen und 3 Tabellen. 2,—

Band XIV. **Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel.** Von Sherard Cowper-Coles, London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 13 Abbildungen und 2 Tabellen. 1,—

Band XV. **Künstlicher Graphit.** Von Francis A. J. Fitz-Gerald; Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 14 Abbildungen und 5 Tabellen. 2,80

Band XVI. **Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege.** Von Dr.-Ing. Emil Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. Mit 59 Abbildungen. 11,50

Band XVII. **Hypochlorite und elektrische Bleiche.** Theoretischer Teil. Theorie der elektrochemischen Darstellung von Bleichlauge. Von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 10 Abbildungen und 10 Tabellen. 5,20

Band XVIII. **Elektrolytische Verzinkung.** Von Sherard Cowper-Coles, London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 36 Abbildungen und 9 Tabellen. 1,70

Band XIX. **Die elektrolytische Chloratindustrie.** Von John B. C. Kershaw, F. I. C. London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 39 Abbildungen und 3 Tabellen und einem Anhang. welcher die wörtliche Wiedergabe der wichtigsten Patente enthält. 5,80

Band XX. **Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** I. Teil: Verbindungen und Elemente. Von Professor Dr. Richard Lorenz. Mit 9 Abbildungen. 10,30

Band XXI. **Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** II. Teil: Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderung der Ionen, das Leitvermögen. Von Prof. Dr. Richard Lorenz. Mit 59 Abbildungen. 12,—

Band XXII. **Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** III. Teil: Elektromotorische Kräfte. Von Prof. Dr. Richard Lorenz. Mit 75 Abbildungen. Vergriffen!

Band XXIII. **Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden.** Von Dr. R. Lucion. Mit 181 Abbildungen und 7 Tabellen. 9,80

Band XXIV. **Die elektrochemischen deutschen Reichspatente.** Auszüge aus den Patentschriften, gesammelt, geordnet und mit Hinweisen versehen, von Dr. P. Ferchland, Berlin, und Dr. P. Rehländer, Charlottenburg. Mit 124 Abbildungen. 10,—

Band XXV. **Deutsches Patentrecht für Chemiker.** Von Dr. Julius Ephraim, Chemiker und Patentanwalt Berlin. 13,50

Band XXVI. **Elektrometallurgie des Eisens.** Von Dr. Bernhard Neumann, a. o. Professor a. d. Technischen Hochschule zu Darmstadt. Mit 89 Abbildungen. 8,20

Band XXVII. **Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod.** Von Dr.-Ing. Max Schlötter, Leipzig. Mit 18 Abbildungen. 2,40

Band XXVIII. **Die elektrochemische und elektrometallurgische Industrie Großbritanniens.** Von John B. C. Kershaw, F. J. C., London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 87 Abbildungen und 10 Tabellen. 6,—

Band XXIX. **Die englischen elektrochemischen Patente.** Auszüge aus den Patentschriften. zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Berlin. I. Band: Elektrolyse. Mit vielen Abb. 7,—

Band XXX. **Thermoelemente und Thermosäulen.** Ihre Herstellung und Anwendung. Von Dr. Franz Peters, Professor an der Bergakademie zu Berlin. Mit 192 Abbildungen. 8,—

Band XXXI. **Elektrolytische Zähler.** Von Dr. Konrad Norden, Berlin. Mit 150 Abbildungen. 7,70

Band XXXII. **Die englischen elektrochemischen Patente.** Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. II. Band: Elektrothermische Verfahren und Apparate; Entladungen durch Gase. Mit 412 Abbildungen. 7,80

Band XXXIII. **Die elektrochemischen Patentschriften der Vereinigten Staaten von Amerika** Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. I. Band: Elektrothermische Verfahren und Apparate; Entladungen durch Gase. Mit 352 Abbildungen. 8 20

Band XXXIV. **Der elektrische Ofen im Dienste der keramischen Gewerbe und der Glas- und Quarzglaserzeugung** unter Berücksichtigung der neuesten wichtigeren Forschungen auf diesen Gebieten. Von J. Bronn, Direktor der Rombacher Hüttenwerke. Mit 198 Abbildungen und 2 Tafeln. Zweite Auflage. Im Druck.

Band XXXV. **Bleiraffination durch Elektrolyse.** Von Anson Gardner Betts. Aus dem Englischen übersetzt von Viktor Engelhardt. Mit 74 Abbildungen, 135 Tabellen und 16 Tafeln. 15,—

Band XXXVI. **Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie.** Unter Mitwirkung von Prof. Dr. F. Haber, Karlsruhe. verfaßt von Dozent Alexander Moser, Moskau. 9,80

Band XXXVII. **Galvanostegie.** I. Teil: Über elektrolytische Metallniederschläge. Von Dr.-Ing. M. Schlötter, Chemiker in Leipzig. Mit 22 Abbildungen. 12,—

Band XXXVIII. **Hypochlorite und elektrische Bleiche.** Praktisch angewandter Teil. Von Willy Ebert, Ingenieur, Berlin, und Josef Nußbaum, Chemiker, Berlin. Mit 54 Abbildungen und 33 Tabellen. 17,—

Band XXXIX. **Die Metallurgie des Zinns** mit spezieller Berücksichtigung der Elektrometallurgie. Von Dr. H. Mennicke, Ing.-Chemiker, Mannheim. Mit 40 Abbildungen. 9,20

Band XL. **Galvanostegie.** II. Teil. Über besondere Einrichtungen zum Plattieren. Von Dr.-Ing. M. Schlötter, Chemiker in Leipzig. Mit 157 Abbildungen. 9,—

Band XLI. **Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung** mit starren **Metallkathoden.** I. Teil. Von Dr. Jean Billiter, Privatdozent, Wien. Mit 189 Abbildungen. 13,30

Band XLII. **Die elektrochemische Industrie Frankreichs.** Von M. R. Pitaval, Ingenieur-Directeur. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 35 Abbildungen. 5,—

Band XLIII. **Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung** mit **festen Kathodenmetallen.** II. Teil Von Dr. Jean Billiter, Privatdozent, Wien. Mit 52 Abbildungen. 8,40

Band XLIV. **Die elektrochemischen Patentschriften der Vereinigten Staaten von Amerika.** Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. II. Band: Elektrolyse. Mit 304 Abbildungen. 8,20

Band XLV. **Karbide und Silizide.** Von Prof. Dr. Otto Hönigschmid, Deutsche Techn. Hochschule in Prag. Mit 22 Abbildungen. 12,50

Band XLVI. **Beiträge zur Kenntnis der Fabrikation und Untersuchung von Kohlenelektroden für die elektrochemische Industrie.** Von G. Schuchard. Mit 33 Abbildungen. 2,—

Band XLVI. Ergänzungsheft. **Beiträge zur Fabrikation und Untersuchung von Kohlenelektroden.** Von G. Schuchard. Mit 8 Abbildungen und Tafeln. 1,50

Band XLVII. **Zinkelektrolyse und naßmetallurgische Zinkverfahren.** Von O. C. Ralston. Übersetzt von Dr.-Ing. G. Eger, Oberingenieur. Mit einem Nachtrag des Übersetzers. Mit 97 Abbildungen. 21,—; geb. 23,—

Band XLVIII. **Galvanische Elemente.** Von Prof. Dr.-Ing. A. Güntherschulze. Mit 44 Abbildungen. 13,—; 14,80

Band XLIX. **Elektrische Luftverbrennung.** Von Dr. e. h. Dipl.-Ing. H. Pauling. Mit 78 Abb. und 9 Tab. 15,80; gebunden 17,50

Band L. **Das Scheiden der Edelmetalle durch Elektrolyse.** Von Dr.-Ing. G. Eger. Mit 86 Abb. 11,50; gebunden 13,—

Band LI. **Kalziumkarbid.** Von Dr. R. Taussig. Mit 193 Abb. 60,—; geb. 64,—

Band LII. **Ferrolegierungen.** Von Dr. A. Walter. Im Druck!

Band LIII. **Akkumulatoren.** Von Dr. L. Lucas. Im Druck!

Einführung in die chemische Laboratoriumspraxis. Ein Hilfsbuch für Techniker und Laboranten. Von Dr. E. Kedesdy und Dipl.-Ing. Ernst Schuchard. 2. Auflage. Mit 88 Abbildungen. 7,80; gebunden 9,40

Moderne Chemie. Von Prof. Sir William Ramsay, übersetzt von Dr. M. Huth.
I. Teil: Theoretische Chemie. 3. Auflage. 1,80; gebunden 2,60
II. Teil: Systematische Chemie. 2. Auflage. 3,80; gebunden 4,70

Vom Kohlenstoff. Vorlesungen über die Grundlagen der reinen und angewandten Chemie von Henri Le Chatelier. Übersetzt von H. Barschall. Mit 52 Abbildungen. 14,50; gebunden 15,60

Einführung in die Chemie und chemische Technologie des Bergbaues. Von Bergassessor W. Heyer.
I. Teil: Die Nichtmetalle. Mit 39 Abbildungen. 2,70; gebunden 4,—
II. Teil: Die Leicht- und Schwermetalle. Mit 71 Abbildungen. 4,20; gebunden 5,80

Einführung in die Chemie und Technologie der Brennstoffe. Zum Gebrauch für Studierende an technischen Hochschulen, technischen Lehranstalten, Bergschulen und zum Selbstunterricht. Von Dr. E. Börnstein. Mit 89 Abbildungen. 6,30; gebunden 7,80

Handbuch der Kokerei. Herausgegeben von Direktor Dr. W. Gluud unter Mitarbeit von Dr. G. Schneider und Dr. H. Winter.
Band I. Mit 155 Abbildungen. 26,50; gebunden 29,—
Band II: Mit 163 Abb. u. 6 Tafeln 32,—, gebunden 34,50

Die Tieftemperaturverkokung der Steinkohle. Von Direktor W. Gluud. 2. Auflage. Mit 23 Abbildungen. 3,80; gebunden 5,10

Die Schwelung von Braun- und Steinkohle. Von Dr.-Ing. e. h. A. Thau, Betriebsdirektor. Mit 411 Abbildungen. 49,—; gebunden 52,—

Hydrierung und Reduktion mit besonderer Berücksichtigung der Brennstoffe und ihrer Destillationsprodukte. Von Prof. Dr. H. Wölbling. Mit 15 Abbildungen. 7,50; gebunden 9,—

Die Chemie der Braunkohle. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Erdmann und Dr.-Ing. M. Dolch, unter Mitwirkung hervorragender Fachleute. Mit 191 Abbildungen. 39,—; gebunden 42,—

Das Braunkohlenarchiv. Mitteilungen aus dem Braunkohlenforschungsinstitut Freiberg i. S. Herausgegeben von Prof. Dr. Freiherr von Walther, Prof. K. Kegel und Prof. Dipl.-Ing. F. Seidenschnur. Bisher erschienen 29 Hefte. Ausführliches Inhaltsverzeichnis wird kostenlos geliefert.

Braunkohlen-Generatorgas. Von Dr. A. Faber. Mit 148 Abbildungen. 16,—; gebunden 17,80

Über Extraktion und Destillation der Braunkohle. Von Dr. W. Schneider. 2,70; gebunden 3,50

Eigenschaften, Herstellung und Verwendung von Graphit. Von Oberreg. Dr. O. Kausch. Mit 28 Abbildungen. RM. 25,—; gebunden 26,70

Teer, Pech, Bitumen und Asphalt. Definition, Herkunft und Merkmale der wichtigsten Teere und Bitumina. Von Dr. H. Mallison. 3,20; gebunden 4,90

Gasgeneratoren und Gasfeuerungen. Ein Hilfsbuch für den Bau und Betrieb von Gaserzeugern und gasgeheizten industriellen Öfen. Von Ing. H. Hermanns. 2. Auflage. Mit 370 Abbildungen und vielen Zahlentafeln. 13,50; gebunden 15,40

Generatorgas. Grundlagen und gegenwärtiger Stand der technischen Brennstoffvergasung mit Berücksichtigung der Nebenerzeugnisse. Von Dr.-Ing. J. Gwosdz. Mit 52 Abb. 7,20; gebunden 8,30

Tafeln der vierstelligen Umwertungszahlen für vollkommene Gase nebst Hilfstafeln. Zugeschnitten für den Betrieb meßtechnisch vorwiegender Betriebszustände. Von Obering. A. Gohmann und P. König. 4,50

Färbemethoden der Neuzeit. Von Professor M. Bottler. 11,—; gebunden 12,20

Einführung in die Probierkunde. Zum Gebrauche beim Unterricht an Bergakademien, technischen Hochschulen, Berg- und Hüttenschulen und verwandten Anstalten. Von Prof. C. Schiffner. 2. Auflage. Mit 23 Abbildungen. 5,40; gebunden 7,—

VERLAG VON WILHELM KNAPP IN HALLE (SAALE)

Kurze Analysenvorschriften zum Gebrauch in Metallhüttenlaboratorien. Zusammengestellt Hüttenchemiker E. Pancke. 1,70; gebunden

Einführung in die Kaliindustrie. Von Dr. C. Hermann. Mit 25 Abbildungen. 5,70; gebunden

Tabellen zur Berechnung der Kalianalysen. Von Dr. R. Ehrhardt. Gebunden

Chemische Technologie der Tonwaren. Von Dr. A. Berge. Mit 16 Abbildungen.

Keramische Rechentafeln zum Gebrauch in den Laboratorien der Ton-, Glas- und En Industrie. 2. Auflage. Von Dr. H. Bollenbach. 6,90; gebunden

Die Kunstseide. Von Dr. F. Becker. 2. Auflage. Mit 142 Abbildungen. Im Dru

Die Parfümerieindustrie. Von Dir. A. Wagner. Mit 93 Abbildungen. 26,50; gebunden 2

Kohlensäure und Pflanzen. Ein Beitrag zur Kohlenstoffdüngung der Pflanzen und ein Vers zu einer geophysischen Pflanzenphysiologie. Von Dr. E. Reinau. 6

Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. Von Dr. Prof. E. Valenta.
Band I: Das Papier. 2. Auflage. Mit 120 Abbildungen. 8,60; gebunden 9
Band II: Fette, Harze, Ruß, schwarze Druckfarben usw. Mit 88 Abbildungen. 15,20; gebunden 17
Band III: Die bunten Druckfarben. Mit 48 Abbildungen. Im Dru

Ausführliches Handbuch der Photographie. Herausgegeben von Hofrat Prof. Dr. J. M. Ed unter Mitwirkung hervorragender Fachleute. Ausführliches Verzeichnis auf Wun kostenlos.

Photographische Chemie und Chemikalienkunde mit Berücksichtigung der Bedürfnisse graphischen Druckgewerbe. Von Reg.-Rat Prof. E. Valenta. 2. Auflage.
I. Teil: Anorganische Chemie. 8,—; gebunden 10
II. Teil: Organische Chemie. 9,50; gebunden 11

Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der staatl. Grap schen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. Von Hofrat Prof. Dr. J. Eder. 12.—13. Auflage. 6,50; gebunden 7

Lehrbuch der Chemigraphie. Von Prof. Dr. Broum. 2. Auflage. Mit 78 Abb. 7,80, geb. 9

Technische Elektrochemie. Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Groß-Industr ihre Prinzipien und ihre Ausführung. Von Dr. Jean Billiter, Prof. an der Unive tät Wien.
I. Band: **Elektrometallurgie wäßriger Lösungen.** Mit 117 Abbildungen und vielen Tabell 2. Auflage. 9,60; gebunden 10,
II. Band: **Elektrolysen mit unlöslichen Anoden ohne Metallabscheidung.** Mit 250 Abb dungen und 62 Tabellen. 2. Auflage. 15,60; gebunden 17,
III. Band: **Die Elektrolyse feuerflüssiger Schmelzen.** Mit 62 Abbildungen und 27 Tabell 10,—; gebunden 11,
IV. Band: **Elektrische Öfen.** Mit 192 Abbildungen. 17,50; gebunden 19,
Ergänzungsband z. I.—III. Teil: Die neueren Fortschritte der technischen Elektr lyse. Mit 144 Abbildungen und 12 Stammbäumen. 20,—; gebunden 22,

Die elektrischen Öfen. Erzeugung von Wärme aus elektrischer Energie und Bau elektrisch Öfen. Von Geh. Reg.-Rat Dr.-Ing. Dr. phil. W. Borchers, o. Professor und V stand des Institutes für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Technisch Hochschule zu Aachen. 3. Aufl. Mit 445 Abbildungen. 9,80; gebunden 12,

Übungsbeispiele über die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. Zum Gebrau im Laboratorium für Chemiker und Elektrochemiker. Von Dr. K. Elbs, o. Profess Geh. Hofrat und Direktor des Laboratoriums für physikalische und organische Chem an der Universität zu Gießen. Zweite Auflage. Mit 9 Abbildungen. 5,

Die Ölfeuerung. Unter besonderer Berücksichtigung der Erfahrungen in der Kriegs- u Handelsmarine. Von Marine-Oberbaurat B. Schulz. Mit 104 Abbildungen. 9,80; gebunden 12,

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Von Geh. Regierung rat Prof. Dr. W. Nernst, Direktor des Physik.-Chem. Institutes an der Universit Berlin. Zweite Auflage. Mit 21 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. 12,— gebunden 14,